АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

8917—11941

*

№ 4 1956

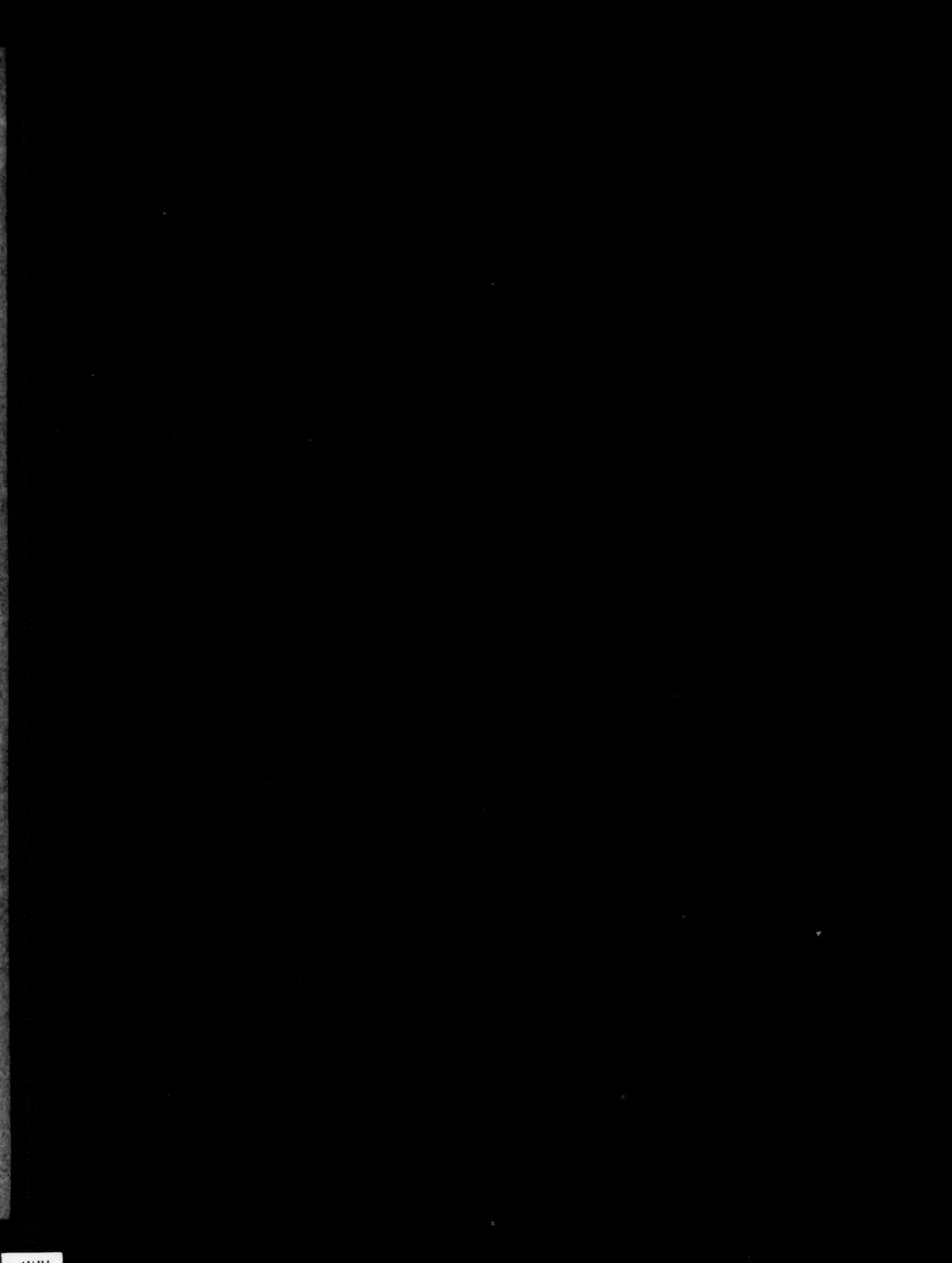
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ 1
Методология. История. Научные учреждения и конференции. Преподавание. Вопросы библиографии и научной документации 1
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 3
Общие вопросы 3
Атомное ядро 3
Атом 11
Молекула. Химическая связь 13
Кристаллы 29
Жидкости и аморфные тела. Газы 47
Общие вопросы химии изотопов 60
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы 62
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ 70
Фотохимия. Радиационная химия. Теория фотографического процесса 82
Растворы. Теория кислот и оснований 84
Электрохимия 88
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен 98
Химия коллоидов. Дисперсные системы 106
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 110
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ 120
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 129
Теоретические и общие вопросы органической химии . . 129
Синтетическая органическая химия 137
Природные вещества и их синтетические аналоги . . . 200
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ 234
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 243
Общие вопросы 243
Анализ неорганических веществ 251
Анализ органических веществ 264
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ 270
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ 280
Общие вопросы 280
Серная кислота, сера и ее соединения 280
Азотная промышленность . . . .
Содовая промышленность 282
Минеральные соли. Окислы. Кислоты. Основания 282
Удобрения 286
Пестициды 287
Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока 292
Силикаты. Стекло. Керамика. Вяжущие материалы . . . 296
Получение и разделение газов 312
Подготовка воды. Сточные воды 313
Переработка твердых горючих ископаемых 319
Переработка природных газов и нефти. Моторное топливо. Смазки 321
Промышленный органический синтез 329
Промышленный синтез красителей 344
Крашение и химическая обработка текстильных материалов 348
Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы 357
Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики 358
Фотографические материалы 370
Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика 375
Каучук натуральный и синтетический. Резина 377
Синтетические полимеры. Пластмассы 386
Лаки. Краски. Эмали. Олифы. Сиккативы 400
Лесохимические продукты. Целлюлоза и ее производные. Бумага 406
Искусственное и синтетическое волокно 413
Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты 418
Углеводы и их переработка 421
Бродильная промышленность 425
Пищевая промышленность 427
Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки 435
Прочие производства 437
КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ 439
ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 456
Процессы и аппараты химической технологии 456
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование 468
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА 475
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ I
УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ XIV

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б



Р

ру
МА

Реф

917.
хим
то
szer
foly
94—
См.
918.
род
про
Ста
сырье
до ус
цифро
включ
Приве
вости
тера в
919.
ния
nauč
I v a
127
Обзо
а такж
низац
некото
ти ф
масшт
920.
тие
г у р
и те
110-
Расс
Китае
дения
бумага
наряду
и техн
возмож
натурф
921.
мыш
№ 6

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 8917—11941 **№ 4** **25 февраля 1956 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

8917. **К вопросу о современном состоянии теории химического строения в органической химии. Реутов** (A kèmiai szerkezet-elmélet jelenlegi állásáról a szerves kémiában. Reutov O. A.), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 1, 31—32; № 2, 58—64; № 3, 94—96 (венг.)

См. РЖХим, 1955, 2.

8918. **Развитие химической промышленности в Народной Румынии. Флореску Михаил,** Хим. пром-сть, 1955, № 5, 46—56

Статья министра хим. пром-сти РНР. Краткий обзор сырьевой базы, характеристика хим. пром-сти Румынии до установления народно-демократической власти, цифровые данные о последующем развитии (по 1954 г. включительно), перспективы на ближайшие 2—3 года. Приведены также сведения о научно-технич. деятельности и о достижениях социально-культурного характера в хим. промышленности. Д. Т.

8919. **О некоторых проблемах научного исследования в Югославии. Брихта** (O nekim problemima naučno-istraživačke djelatnosti kod nas. Brihta Ivan), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 7, 125—127 (хорв.; резюме англ., нем., франц.)

Обзор деятельности Союза инженеров и техников, а также специальной гос. комиссии в области реорганизации н.-и. работы в Югославии. Рассматриваются некоторые вопросы исследований в химии, в частности финансирование, реализация в производственном масштабе и др. Д. Т.

8920. **Химия в древнем Китае и ее влияние на развитие химических знаний в других странах. Фигуровский Н. А.** В сб.: Из истории науки и техники Китая. М., Изд-во АН СССР, 1955, 110—129

Рассмотрены: натурфилософские учения в древнем Китае и их связь с хим. представлениями и алхимич. идеями; китайская алхимия; хим. произ-ва (металлы, бумага, керамика и др.). Автор предполагает, что наряду с заимствованиями в области химич. произ-в и техники алхимич. экспериментов европейские народы, возможно, заимствовали из Китая и некоторые черты натурфилософии. Библ. 9 назв. Д. Т.

8921. **30 лет журнала «Маслобойно-жировая промышленность».—**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 1—4

Название журнала: в 1925 г.— «Маслобойное дело», с 1926 г.— «Маслобойно-жировое дело», с 1940 г.— «Маслобойно-жировая промышленность». Д. Т.

8922. **Работы Д. И. Менделеева в области нефтяной промышленности. Екимов А. А.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1955, № 8, 137—151

В статье использованы архивные материалы. См. также РЖХим, 1955, 54246. Д. Т.

8923. **К 100-летию со дня рождения Богуслава Браунера. Квасничкова** (K 100. výročí narození prof. dr Bohuslava Braunera. Kvasničková Hana), Věst. Českosl. akad. věd., 1955, **64**, № 5—6, 255 (чеш.)

Сообщение о чествовании памяти Б. Браунера, организованном хим. отделением Чехословацкой АН, мат.-физ. ф-том Карлова ун-та и Чехословацким хим. о-вом. А. Б.

8924. **Студенческие годы Браунера. Браунер** (Braunerova studia. Brauner B. Z.), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 6, 276—280 (чеш.)

Описана жизнь и деятельность Б. Браунера в период 1873—1880 гг. Приведены некоторые сведения об учителях Браунера (Шафаржик, Штолба, Либен, Линнеман, Бунзен, Копп, Роско). А. Б.

8925. **Знаменательная годовщина. Челеда** (Významné výročí. Čeleda Jiří), Chem. průmysl., 1955, **5**, № 5, 222—224 (чеш.)

К столетию со дня рождения Б. Браунера (1855—1935). Отмечаются его работы по определению точных ат. весов и по химии редких земель, а также его активная деятельность, направленная на подтверждение и развитие периодич. системы, в частности размещение в периодич. таблице редкоземельных элементов. Приведены как мало известные след. факты: 1) так называемая кислородная единица была принята в качестве единицы ат. веса по предложению Браунера; 2) элементарный фтор был впервые получен в 1878 г. (ср. след. реф.) Браунером термич. разложением ClF_4. А. Б.

8926. **Сто лет со дня рождения Б. Браунера. Браунер** (Sto let od narození B. Braunera. Brauner B. Z.), Vesmír, 1955, **34**, № 4, 137 (чеш.)

Краткий обзор научной деятельности. Дата получения газообразного фтора указана — 1880 г. (ср. предыдущий реф.). А. Б.

8927. **Браунер и Менделеев. Браунер** (Brauner a Mendělejev. Brauner Boh. Z.), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 2, 58—59 (чеш.)

О роли Браунера в утверждении периодич. системы элементов, предложенной Менделеевым, и в ее дальнейшем развитии. А. Б.

8928. **Богуслав Браунер. Диллингер** (Bohuslav Brauner. Dillinger M.), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 6, 341—343 (словац.)

8929. **Николай Александрович Шилов. Чмутов К. В.**, Коллоид. ж., 1955, **17**, № 5, 403—405

К 25-летию со дня смерти выдающегося физико-химика проф. Н. А. Шилова (1872—1930). Д. Т.

8930. **Алексей Евгеньевич Чичибабин. Церковников** (Aleksej Evgenjevči Čičibabin. Cerkovnikov E.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 2, A33—A34 (хорв.; резюме англ.)

Краткий очерк жизни и деятельности выдающегося химика-органика А. Е. Чичибабина (1871—1945) в связи с десятилетием со дня смерти. Библ. 3 назв. Д. Т.

8931. **Эргард Викторович Брицке (1877—1953). Вольфкович С. И., Капустинский А. Ф.** В сб.: Исследования по прикл. химии. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1955, **5**—21

См. РЖХим, 1954, 42554.

8932. **П. П. Викторов.—**, Текстильная пром-сть, 1955, № 10, 70

Некролог профессора Московского текстильного ин-та П. П. Викторова (1875—1955), заслуженного деятеля науки и техники, крупного специалиста в области хим. технологии волокнистых веществ. Д. Т.

8933. **Александр Васильевич Трофимов.—**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 5, 956—957

Некролог А. В. Трофимова (1899—1955), специалиста в области геохимии изотопов, научного сотрудника Ин-та геохимии и аналитич. химии АН СССР. Д. Т.

8934. **Алексей Анатольевич Лазаревский.—**, Рыб. х-во, 1955, № 9, 64

Некролог проф. А. А. Лазаревского, специалиста в области химико-технологич. контроля произ-ва в рыбной пром-сти. Д. Т.

8935. **Шанти Сваруп Бхатнагар. Мукхерджи** (Sir Shanti Swarup Bhatnagar. 1894—1954. Mukherjee J. N.), J. Chem. Soc., 1955, August, 2985—2986 (англ.)

Некролог. См. также РЖХим, 1955, 54277—54281. Д. Т.

8936. **Анатолий Константинович Русанов. Шманенков И. В.**, Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 5, 335—336

К 50-летию со дня рождения проф. А. К. Русанова (род. 1905), крупного специалиста в области спектрального анализа руд, минералов и горных пород. Д. Т.

8937. **Пятидесятилетие научной деятельности Войцеха Свентославского. Смяловский** (Pięćdziesięciolecie działalności naukowej Wojciecha Świętosławskiego. Śmiałowski Michał), Nauka polska, 1955, **3**, № 3, 31—40 (польск.)

Очерк жизни и научной деятельности профессора В. Свентославского, известного физико-химика, действительного члена Польской академии наук, директора Ин-та физ. химии Польской АН. Д. Т.

8938. **50-летие профессора Ярослава Горжейши. Нидерланд** (Univ. prof. MUDr. Jaroslav Hořejši 50-ročný. Niederland T. R.), Bratisl. lekár. listy, 1955, **35**, zv. 2, № 5, 309—310 (словац.)

Краткие биографич. сведения и характеристика научной и педагогич. деятельности биохимика проф. Я. Горжейши (род. 1905). Д. Т.

8939. **Из опыта работы школьной секции научного студенческого кружка по химии. Трифонова А. Т.**, Уч. зап. Вологод. гос. пед. ин-та, 1955, № 16, 231—234

Задача секции — совместная внеакадемич. работа студентов пед. ин-та (методич. практика) и учащихся средней школы (углубление и расширение знаний). Д. Т.

8940. **Внеклассная работа по химии в средней школе. Карелин П. Н.**, Уч. зап. Вологод. гос. пед. ин-та, 1955, № 16, 131—181

На основе опыта школ Вологодской обл. подробно рассматриваются методич. и организационные вопросы различных видов внеклассной работы. Приведены рекомендации по тематике и программам занятий, указана литература для учащихся и учителей. Приведены также некоторые сведения о внеклассной работе по химии в дореволюционной школе (по архивным материалам). Д. Т.

8941. **Из опыта проведения лабораторных занятий по органической химии. Пятницкий М. П.**, Уч. зап. Краснодарск. гос. пед. ин-та, 1955, № 14, 57—70

Методические замечания и предложения к практикуму по органич. и биологич. химии на естеств. ф-те пед. ин-та. Д. Т.

8942. **Последовательный ряд синтетических работ в общем практикуме по органической химии. Ланг, Теранисн, Кристенсен** (A sequence of synthesis in the general organic laboratory class. Lange Erwin F., Teranishi Roy, Christensen Bert E.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 1, 40—41 (англ.)

Отмечается педагогич. ценность проведения студентами в начале практикума ряда работ, в котором продукт одного синтеза служит исходным в-вом для последующего. Важно, чтобы получаемые соединения имели практич. значение, а препаративные операции могли быть выполнены без излишних затруднений. Пример: 1) окисление *п*-ксилола (**I**) в терефталевую к-ту (**II**), 2) получение диметилового эфира **II** (**III**) через хлорангидрид **II**, 3) нитрование **II** в нитротерефталевую к-ту (**IV**) (демонстрируется деактивирующее влияние COOH-групп), 4) восстановление **IV** в аминотерефталевую к-ту (**V**) и 5) циклизация **V** в 4-хиназолон-7-карбоновую к-ту (**VI**), которую можно применить дальше для других интересных синтезов. Выполнение работы. 1) Смесь 15 *г* **I** и р-ра 10 *г* NaOH и 90 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* воды кипятят в колбе емк. 2 *л* (мешалка, обр. холодильник) при 120° до обесцвечивания окраски $KMnO_4$, фильтруют, осадок промывают, фильтрат подкисляют разб. H_2SO_4, осадок **II** промывают и сушат; выход 85%. 2) 10 *г* **II**, 50 *мл* дымящей H_2SO_4 и 50 *мл* конц. HNO_3 нагревают в стакане емк. 250 *мл* до полного растворения, дают остыть, выливают на толченый лед, осадок **IV** отфильтровывают, промывают водой и сушат; выход 73%, т. пл. 269—270° (из воды). 3) Осторожно нагревают в пробирке до сплавления 1 *г* **II** и 1 *г* PCl_5, плав осторожно выливают в 15 *мл* CH_3OH и разбавляют водой до появления осадка **III**, который отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизация из CH_3OH дает игольчатые кристаллы, т. пл. 140°. 4) К горячему р-ру 30 *г* $SnCl_2$ в 100 *мл* конц. HCl прибавляют 8 *г* **IV**, нагревают (вод. баня, обр. холодильник) 1 час, охлаждают, промывают осадок холодной водой и сушат; выход **V** 89%, т. пл. выше 300° (разл.). 5) 5 *г* **V** нагревают с небольшим избытком $HCONH_2$; образуется желатинозная масса; кристаллизацией из воды выделяют **VI**, т. пл. выше 300° (разл.). О. Ч.

8943. **Счетная линейка для вычислений pH. Пицер** (Pocket slide rule for pH calculations. Pitzer

E d g a r C.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 6, 300 (англ.)

Приведены примеры использования счетной линейки для взаимного пересчета величин: pH и активности ионов H и, аналогично, p*K* и константы равновесия. М. С.

8944 Д. Основные направления развития органической химии в России (Химия углеводородов, кислородсодержащих и азотсодержащих веществ). М у с а б е к о в Ю. С. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т истории естествозн. и техн. АН СССР, М., 1955

8945 Д. Формы и методы учета знаний и навыков по химии в средней школе. К о т л я р о в а О. С. Автореф. дисс. канд. пед. н., Н.-и. ин-т методов обучения Акад. пед. наук РСФСР, М., 1955

8946 Д. Производственные экскурсии по химии в средней школе. З а г у д а е в Д. С. Автореф. дисс. канд. пед. н., Н.-и. ин-т методов обучения Акад. пед. наук РСФСР, М., 1955

См. также: Общие вопр. 9305, 9573, 9671, 9672, 9697. Новые элементы 8947. Периодич. закон 9204. История 8967, 9299—9302, 9554; 3079Бх. Научные учреждения 10177. Конференции 9221, 9408, 10480, 10504, 10562, 11793; 3213Бх. Учебная лит-ра 8948, 9699

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

8947. Новые элементы эйнштейний и фермий с порядковыми номерами 99 и 100. Г ь о р с о, Т о м п с о н, Х и г г и н с, С и б о р г, С т у д ь е р, Ф и л д с, Ф р и д, Д а й м о н д, М е к, П а й л, Х ё й з е н г а, Х е р ш, М а н н и н г, Б р а у н, С м и т, С п е н с (New elements einsteinium and fermium, atomic numbers 99 and 100. G h i o r s o A., T h o m p s o n S. G., H i g g i n s G. H., S e a b o r g G. T., S t u d i e r M. H., F i e l d s P. R., F r i e d S. M., D i a m o n d H., M e c h J. F., P y l e G. L., H u i z e n g a J. R., H i r s c h A., M a n n i n g W. M., B r o w n e C. I., S m i t h H. L., S p e n c e R. W.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 1048—1049 (англ.)

Сообщается о результатах опытов, начатых в декабре 1952 г. и приведших к открытию элементов с порядковыми номерами 99 и 100. Исходным материалом для хим. идентификации этих элементов служили продукты, полученные в результате облучения урана потоком нейтронов очень высокой интенсивности при термоядерном взрыве. В актинидную фракцию, после отделения ее от лантанидной, вводился в качестве индикатора Cf^{246} (период полураспада 36 час., энергия α-излучения 6,75 *Мэв*), и разделение актинидов производилось вымыванием р-ром цитрата аммония из катионита Дауэкс-50 при 87°. В положении, соответствующем эка-гольмию, было обнаружено α-излучение с энергией 6,6 *Мэв*; на этом основании был сделан вывод о присутствии в актинидной фракции элемента с порядковым номером 99. Дальнейшие исследования того же исходного материала обнаружили α-излучение с энергией 7,1 *Мэв* в положении, соответствующем эка-эрбию (интенсивность излучения составляла ~ 4% от интенсивности α-излучения элемента 99). Этим было установлено существование изотопа элемента 100. Идентификация изотопов находится в согласии с результатами других исследований (РЖХим, 1954, 42601; 46015; 1955, 3276; 13343). Установлено, что массовое число обнаруженного изотопа элемента 99 равно 253, а период полураспада составляет ~ 20 дней; для изотопа элемента 100 найдено массовое число 255, а период полураспада ~ 16 час. Эти изотопы образуются по схемам: $Cf^{253}(\beta^-)\ 99^{253}$ и $99^{255}\ (\beta^-)\ 100^{255}$, причем 99^{255} образуется при β-распаде U^{255} и дочерних продуктов. Авторы предлагают назвать элемент 99 эйнштейнием (символ E) в честь А. Эйнштейна и элемент 100 фермием (символ Fm) в честь Э. Ферми. М. П.

8948 К. Физическая химия. А н г у с (Physical chemistry (advanced and scholarship levels). A n g u s L e s l i e H e r b e r t. London, Univ. Tutories Press, 1954, viii, 392 pp., tables, diagrs, 15 sh.) (англ.)

АТОМНОЕ ЯДРО

8949. Значения *ft*, получаемые из оболочечной модели ядра с промежуточной связью. Ш а л т е н, Ф е р р е л л (Nuclear shell model *ft* values for intermediate coupling. S c h u l t e n R., F e r r e l l R. A.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 3, 739 (англ.)

Вычислены матричные элементы распада и величины *ft* для легких ядер с $6 \leqslant Z \leqslant 15$. При вычислении использовались волновые функции, полученные при помощи оболочечной модели ядра при наличии промежуточной связи. Было предположено, что два протона и два нейтрона заполняют 1*s*-оболочку, а остальные нуклоны находятся на 1*p*-оболочке; взаимодействие нуклонов считается парным. Полученные результаты сравнены с значениями, соответствующими случаям *LS*- и *jj*-связи. А. Б.

8950. Применение метода Томаса — Ферми к внутриядерным колебаниям. Р ы ж а н о в С. Г., Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **26**, № 3, 264—269

Метод электронной гидродинамики (Гомбаш П., Статистическая теория атома и ее применения. Изд-во иностр. лит-ры, М., 1951, 171—178) применяется к нуклонам ядра. Нуклоны удерживаются в объеме ядра обменными силами притяжения, наряду с которыми учитываются и обычные короткодействующие силы отталкивания. Решается задача о частотах собственных колебаний дипольного и квадрупольного типов. Поверхность ядра считается свободной (незакрепленной). Рассматриваемые колебания оказываются подобными колебаниям «упругого» сфероида. Показано, что спектр частот этих колебаний расположен в значительно более жесткой области γ-спектра, чем поверхностные капиллярные частоты электрокапиллярной модели ядер. Частота дипольных колебаний оказывается близкой к частотам селективного поглощения γ-лучей тяжелыми ядрами, обнаруженного эксперим. путем. Р. С.

8951. Тензорные силы и промежуточная связь в ядрах с заполняющейся *P*-оболочкой. Р е д ж е (Tensor force and intermediate coupling in *P*-shell nuclei. R e g g e T.), Nuovo cimento, 1954, **11**, № 3, 285—291 (англ.; резюме итал.)

Вычислен порядок энергетич. уровней для двух изобарных триад ядер: триады He^6, Li^6, Be^6 и триады C^{14}, N^{14}, O^{14}. Согласно оболочечной модели матрица энергии для ядер второй триады получается из соответствующей матрицы для ядер первой триады изменением знака

спин-орбитального взаимодействия у нуклонов. Показано, что учет тензорных сил дает существенно другой порядок уровней, чем полученный в предположении о наличии только центральных сил между нуклонами. А. Б.

8952. О матричных элементах *s-l*-взаимодействия в d^3-конфигурации. Суэока (On the matrix elements of the spin-orbit interaction in the d^3 configuration. Sueoka Seiichi), Phys. Rev., 1954, **93**, № 2, 302—303 (англ.)

Для изучения промежуточного взаимодействия различных конфигураций *d*-нуклонов вне заполненных оболочек вычисляется матрица *s-l*-взаимодействия в d^3-конфигурации. Р. Ф.

8953. Смесь центрального, тензорного и парного спин-орбитального взаимодействий для N^{14} и D^2. Робинсон (A mixture of central, tensor, and two-particle spin-orbit interactions for N^{14} and D^2. Robinson W. J.). Phys Rev., 1954, **93**, № 6, 1296—1297 (англ.)

Расчеты Эллиота (РЖФиз, 1955, 4275), вычислявшего спины и магнитные и квадрупольные моменты ядер Li^6, Li^7 и B^{10}, распространены на ядра D^2 и N^{14}. В качестве потенциала взаимодействия между нуклонами берется смесь центрального тензорного и парного спин-орбитального взаимодействия с варьируемыми глубинами и радиусами. Расчеты основываются на оболочечной модели ядра, согласно которой основное состояние ядра N^{14} имеет конфигурацию $(1s)^4(1p)^{10}$. Показано, что при одних и тех же значениях глубин и радиусов удалось получить согласие между теоретич. и эксперим. значениями спина и магнитного и квадрупольного моментов для N^{14} и D^2. А. Б.

8954. Об основном состоянии мезоатома. Суфчинский (On the ground state of the mesonic atom. Suffczynski M.), Nuovo cimento, 1954, **12**, № 3, 455—456 (англ.)

Сравнение эксперим. данных по рассеянию электронов тяжелыми ядрами с расчетом, использующим распределение плотности заряда в ядре вида $\rho(r) = (Ze^2/2a^3)\exp(-r/a)$, дало $1{,}6\cdot10^{-13}$ *см* $\leqslant a \leqslant 2{,}9\cdot10^{-13}$ *см* (РЖФиз, 1954, 11231) и $a = 2{,}36\cdot10^{-13}$ *см* (РЖФиз, 1954, 9894). Автор путем численного интегрирования уравнения Дирака вычислил 2 ядра $Pb\,(Z = 82)$ с тем же распределением заряда энергию основного состояния мезоатома и получил, что эксперим. данные Фитча и Рейнуотера (РЖХим, 1955, 51181) по спектру мезоатома дают $1{,}696\cdot10^{-13}$ *см* $< a < 1{,}865\cdot10^{-13}$ *см*. В. В.

8955. Взаимодействие через промежуточное состояние и интерпретация нуклон-нуклонного рассеяния при больших энергиях. Тейлер, Бенгстон, Брейт (Intermediate state coupling and the interpretation of high-energy nucleon-nucleon scattering. Thaler R. M., Bengston J., Breit G.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 3, 683—689 (англ.)

Рассматривается рассеяние протонов на протонах при больших E ($\sim$300*Мэв*). Предполагается, что существует промежуточное изобарное состояние системы нуклонов, приводящее к взаимодействию $^3P_2$- и $^3F_2$-состояний. Рассмотрение производится с помощью матрицы рассеяния, введенной одним из авторов (Breit G., Phys. Rev., 1940, **58**, 1068; 1946, **69**, 472). В дополнение к вкладу в эффективное сечение, вносимому связью $^3P_2$- и $^3F_2$-состояний, принимают во внимание фазы $^1S_0$-, $^1D_2$- и $^3P_{0,1,2}$-состояний (подразумевается дополнительный сдвиг фазы, обязанный отклонению поля от чисто кулоновского). Таким образом, эффективное сечение выражается через семь параметров. Обращаясь к эксперим. данным при 240 *Мэв*, авторы обнаруживают, что можно подобрать такие значения параметров, при которых эффективное сечение совпадает с экспериментальным. Отсюда авторы получают, что возможность взаимодействия через промежуточное состояние не исключена. Отмечается, что можно добиться согласования с данными по рассеянию нейтронов на протонах. Г. Д.

8956. Энергии связи и ядерные оболочки. Кравцов В. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 1, 5—42

При изучении энергий связи отдельных частиц, присоединяемых к ядру, обнаружены следующие общие закономерности. 1. Энергия образования в ядре пар одинаковых нуклонов в пределах погрешности не зависит от спина нечетного нуклона, а зависит лишь от массового числа A. Эта энергия убывает с увеличением A. 2. Энергия связи последнего нуклона в ядре возрастает с увеличением числа нуклонов другого типа и убывает с увеличением числа нуклонов того же типа на четное число. 3. Среднее возрастание энергии связи некоторого типа нуклонов от присоединения к ядру одного нуклона другого типа уменьшается с увеличением числа нуклонов данного типа в ядре. Среднее убывание энергии связи d некоторого типа нуклонов от присоединения к ядру одного нуклона того же типа уменьшается с увеличением числа нуклонов другого типа в ядре. Ядра, содержащие более 122 протонов и более 170 нейтронов, не могут существовать. Сравнением различных сечений энергетич. поверхностей, построенных по эксперим. данным, и энергии присоединения к ядру отдельных нуклонов, пар нуклонов, дейтеронов и α-частиц получены следующие данные о ядрах с повышенной устойчивостью. 1. Все особоустойчивые ядра образуются лишь при одновременном сочетании определенного числа нейтронов и определенного числа протонов. Изменение только числа нейтронов ослабляет прочность протонной оболочки, а изменение только числа протонов ослабляет нейтронную оболочку. Кроме существования основных оболочек ядра, указано на существование подоболочек и субмагич. чисел для нейтронов 34 и 70 и для протонов 38 и 58. Р. Ф.

8957. Магнитный момент K^{40} в схеме промежуточной связи. Таубер, У Да-ю (Magnetic moment of K^{40} in intermediate coupling. Tauber G. E., Wu Ta-You), Phys. Rev., 1954, **94**, № 5, 1307—1310 (англ.)

Согласно оболочечной модели основное состояние ядра K^{40} должно иметь конфигурацию $d^{-1}f$. Спин основного состояния $I = 4$, что противоречит правилу Нордгейма. Кроме того, величина магнитного момента $\mu = -1{,}29\ \mu_N$ не согласуется с теоретич. значением ($\mu = -1{,}70\ \mu_N$), полученным в предположении *jj*-связи. Оба эти обстоятельства трактуются как указание на то, что в K^{40} осуществляется не *jj*-связь, а промежуточная связь. Прямым вычислением авторы показывают, что в рамках промежуточной связи действительно можно объяснить и величину магнитного момента K^{40} и то, что основное состояние имеет $I = 4$. В качестве потенциала взаимодействия между нуклонами берется сумма бартлеттовских и майорановских сил с одинаковой радиальной зависимостью. Вычисления проводятся для различных видов радиальной части потенциала (юкавский, экспоненциальный и гауссовский потенциалы) и для нескольких радиусов действия ядерных сил. Найден порядок уровней ядра K^{40} и волновая функция основного состояния. При этом оказывается, что основное состояние действительно имеет $I = 4$ и что всегда можно подобрать постоянную спин-орбитальной связи и радиус ядерных сил таким образом, чтобы магнитный момент был равен эксперим. значению. А. Б.

8958. Некоторые *p*- и *d*-оболочки ядер в случае промежуточной связи. Таубер, У Да-ю (Some *p*- and *d*-shell nuclei in intermediate coupling. Tau-

b e r G. E., W u T a - Y o u), Phys. Rev., 1954, 93, № 2, 295—301 (англ.)

Авторы пытаются получить спины основного и первых двух возбужденных состояний Li^6 (конфигурация $(1s)^2_{\tau}(1p)_p(1s)^2_N(1p)_N$) путем подбора параметров для ряда конкретных форм взаимодействия между нуклонами, находящимися в p-состоянии. Расчет производился для трех форм потенциала взаимодействия $V(r) = V_0^E e^{-r/r_0}$, $V(r) = V_0^Y e^{-r/r_0}(r/r_0)$, $V(r) = V_0^G \times \exp(-r^2/r_0^2)$. В случае промежуточной связи анализ производился в LS-представлении. Для каждого состояния (с полным угловым моментом I и изотопич. спином T) термы энергии определялись из решения соответствующего векового ур-ния. Результаты расчета термов для всех трех форм потенциала для конфигураций двух p- и двух d-нуклонов представлены в форме графиков зависимостей E_{IT} от параметра спин-орбитальной связи ζ. Отмечается, что в случае потенциала Юкава для Li^6 получаются правильные значения спинов основного и первых двух возбужденных состояний, а также правильные значения энергии этих состояний (уровни 3,58 *Мэв* $I=0$ и 2,2 *Мэв* $I=3$). При этом расчет магнитного момента Li^6 в основном состоянии дает величину $\mu = 0,866\ \mu_N$, в то время как в пределе jj-связи $\mu = 0,63\ \mu_N$ (эксперим. значение магнитного момента $\mu = 0,822\ \mu_N$, где μ_N — ядерный магнетон Бора). Вычисления распространяются на ряд других ядер, содержащих два p- или два d-нуклона сверх заполненных оболочек, или наоборот, в которых нехватает двух p- или двух d-нуклонов до заполненной оболочки. В этом случае, как правило, таких хороших результатов, как для Li^6, получить не удается. В приложении приведены матрицы энергии в LS-представлении для конфигураций двух p- и d-нуклонов в случае промежуточной связи, выражения интегралов Тальми для всех форм потенциала и волновые функции системы двух p- и двух d-нуклонов в LS-представлении. Г. П.

8959. **Распределение протонов в тяжелых ядрах. Джонсон, Теллер** (Proton distribution in heavy nuclei. J o h n s o n M. H., T e l l e r E.), Phys. Rev., 1954, 93, № 2, 357—358 (англ.)

Благодаря кулоновскому отталкиванию протоны вытесняются к поверхности ядра. Однако устойчивость по отношению к β-распаду приводит к противоположному эффекту — избытку нейтронов на границе ядра. Качественное рассмотрение, проведенное авторами, показывает, что радиус, характеризующий распределение протонов в тяжелых ядрах, оказывается меньше радиуса, характеризующего распределение нейтронов. Для наиболее тяжелых ядер различие в радиусах может составлять $\sim 10^{-13}$ *см*, что согласуется с моделью оболочек. Е. Л.

8960. **Электрическое излучение изомерных ядер с нечетным числом нейтронов. Ш т е х** (Die elektrische Strahlung isomerer Kerne mit ungerader Neutronenzahl. S t e c h B e r t h o l d), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 1, 1—4 (нем.)

Вероятность испускания электрич. мультипольного излучения нейтроном вычислялась с помощью одночастичной модели с учетом релятивистского члена. Получено общее выражение для вероятности электрич. мультипольного излучения магнитным моментом нейтрона. Ф-ла применяется к случаю изомерных E3-переходов в Cd^{111}, Xe^{127} и $Pd^{107,109}$. Теоретич. значения матричных элементов перехода оказываются примерно в 5 раз меньше эксперим. для всех ядер, за исключением Cd^{111}, для которого теоретич. и эксперим. значения согласуются друг с другом несколько лучше. Вычисляется также вероятность магнитного мультипольного излучения магнитным моментом нейтрона А. Б.

8961. **O^+-состояния легких нечетно-нечетных ядер. Ш т э л и н** (The O^+ states of the light odd-odd nuclei. S t ä h e l i n P.), Phys. Rev., 1953, 92, № 4, 1076—1077 (англ.)

Приводятся результаты анализа полученных ранее эксперим. данных. По ф-ле Бете (Bethe H. A., Phys. Rev., 1938, 54, 436), предполагающей однородное распределение заряда в сферич. ядре, были вычислены радиусы ядер R. Для $A > 20$ величина $r_0 = RA^{-1/3}$ постоянна и равна $1,43 \cdot 10^{-13}$ *см*. Таким образом разница в энергиях O^+-состояний соседних изобаров с A, равным 38, 34 и 26, объясняется различием в величине кулоновской энергии и разницей масс нейтрона и протона. Этот результат позволяет приписать O^+-состояниям ядер K^{38}, Cl^{34} и Al^{26} изотопич. спин $T=1$. Такой вывод подтверждается постоянством величины $\lg ft$: K^{38} $(3,35 \pm 0,07)$, Cl^{34} $(3,47 \pm 0,06)$, Al^{26} $(3,52 \pm 0,10)$, которая оказывается такой же, как у ядер O^{14} и C^{14} $(3,52 \pm 0,10$ и $3,31 \pm 0,15$ соответственно). Автор предсказывает положение O^+-состояний с $T=1$ в P^{30}, Na^{22}, F^{18} и приводит схемы уравнений нечетно-нечетных ядер, содержащих равное число протонов и нейтронов. А. О.

8962. **Корреляция в ядерных реакциях, связанная со свойствами симметрии волновой функции. Г а м б а** (Symmetry correlations in nuclear reactions. G a m b a A.), Nuovo cimento, 1954, 11, № 3, 323—325 (англ.)

На примере распада He^3 показана корреляция между поляризацией по отношению к спину и изотопич. спину в ядерных р-циях, связанная со свойствами симметрии волновой функции ядра. Указывается, что в предположении зарядовой независимости сил относительная вероятность этих процессов равна 4, если волновая функция симметрична относительно пространственных переменных, и равна единице, если волновая функция принадлежит к двумерному представлению симметричной группы перестановок трех переменных. Г. Д.

8963. **Упругое рассеяние протонов с энергией 18 *Мэв* на ядрах Al, Fe, Ni и Cu. Д е й т о н** (The elastic scattering of 18-*Mev* protons by Al, Fe, Ni, and Cu. D a y t o n I r v i n g E.), Phys. Rev., 1954, 95, № 3, 754—758 (англ.)

Изучалось упругое рассеяние протонов с E 18 *Мэв* на ядрах Al, Fe, Ni и Cu. Пучок протонов, выходивший из ускорителя, тщательно коллимировался и направлялся в камеру рассеяния. Рассеиватель в виде тонкой фольги помещался в центре камеры. Рассеянные протоны регистрировались сцинтилляционным счетчиком. Импульсы от счетчика усиливались и подавались на 15-канальный амплитудный анализатор. Разрешающая способность по энергии составляла 2,5%, что позволяло отделить упругое рассеяние от неупругого рассеяния, связанного с возбуждением даже самых низких из известных энергетич. уровней изучаемых ядер. Дифференциальное сечение рассеяния для каждого элемента измерялось в интервале углов от 15° до 172°. Для всех четырех элементов кривые зависимости сечения упругого рассеяния от угла имеют один и тот же характер: сечение рассеяния при малых углах близко к резерфордовскому и при увеличении угла быстро падает, проходя ряд диффракционных максимумов и минимумов. Проведено сравнение полученных данных с теоретическими, вычисленными по теории полупрозрачного ядра. При вычислениях использовалась прямоугольная потенциальная яма. Для протонов, рассеянных назад, измеренное значение сечения заметно меньше вычисленного. Автор не видит пути приведения вычислений в согласие с экспериментом. Я. М.

8964. Коэффициенты конверсии на *K*-оболочке γ-излучений, сопровождающих распад Kr^{85m}, Xe^{19m}, Xe^{131m}, Xe^{133} и Xe^{133m}. Бергстрём, Тулин, Вапстра, Острём (*K*-conversion coefficients of γ-transitions occurring in the decay of Kr^{85m}, Xe^{129m}, Xe^{131m}, Xe^{133} and Xe^{133m}. Bergström I., Thulin S., Wapstra A. H., Åström B.), Arkiv fys., 1954, **7**, № 3, 255—263 (англ.)

С помощью β-спектрометра и сцинтилляционных спектрометров измерены коэфф. конверсии на *K*-оболочке γ-излучений, сопровождающих распад Kr^{85m}, Xe^{129m}, Xe^{131m}, Xe^{133} и Xe^{133m}. Несколько исправлена найденная Голдхабером и Суньяром эмпирич. кривая для коэфф. конверсии на *K*- и *L*-оболочках в случае переходов типа *M*4. И. В.

8965. Рассеяние протонов с энергией 9,5 *Мев* на ядрах С и О. Берчам, Гибсон, Хоссейн, Ротблат (Scattering of 9,5-*Mev* protons by carbon and oxygen. Burcham W. E., Gibson W. M., Hossain A., Rotblat J.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 5, 1266—1267 (англ.)

Газовая мишень (15—20 *см* рт. ст. ацетилена в одном случае и 5—10 *см* рт. ст. чистого кислорода в другом) бомбардировалась протонами 9,5 *Мэв*. Рассеянные протоны регистрировались с помощью фотопластинок под разными углами и анализировались по энергиям. Конструкция мишени описана ранее (Burrows и др., Proc. Roy. Soc., 1951, **209**, 461). Угловое распределение упруго рассеянных ядром C^{12} протонов в системе центра масс имеет минимум в области 65° и широкий максимум в области 100°. Группа неупруго рассеянных протонов соответствует возбужденному уровню ядра C^{12} с *E* 4,43 *Мэв*. Угловое распределение этих протонов в системе центра масс симметрично относительно минимума, находящегося в области 90°. При бомбардировке протонами ядер O^{16} наблюдались несколько групп неупруго рассеянных протонов, соответствовавших возбужденным уровням ядра O^{16} с *E* 6,05; 6,13; 6,9 и 7,1. *Мэв*. Угловое распределение протонов, упруго рассеянных ядрами O^{16}, по форме аналогично графику, относящемуся к рассеянию на C^{12}, отличаясь более резко выраженным минимумом в области 65°. В. Р.

8966. Систематизация спонтанных распадов. Хёйзенга (Spontaneous fission systematics. Huizenga John R.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 1, 158—160 (англ.)

Кривая зависимости $T_{1/2}$ спонтанного распада различных элементов от Z^2/A предсказывает увеличение $T_{1/2}$ четно-четных изотопов с ростом *A*. Показано, что T_{12} спонтарного распада четно-четных изотопов проходит через максимум с ростом *A*. Уменьшение $T_{1/2}$ после максимума объясняется увеличением деформаций ядер с большими *A*. Р. Ф.

8967. Искусственная радиоактивность. Алиханян А. И., Вайсенберг А. О., Вестн. АН СССР, 1954, № 6, 51—61

Исторический обзор (в связи с 20-летием открытия явления искусственной радиоактивности И. и Ф. Жолио-Кюри.) Р. Ф.

8968. К вопросу об измерении среднего времени жизни ядер на малых радиоактивных образцах. Экспонг (A note on mean life-time determinations on small samples of radioactive nuclei. Ekspong G.), Arkiv fys., 1955, **9**, № 4, 353—355 (англ.)

В тех случаях, когда кол-во распадов, служащих для определения времени жизни, невелико, целесообразно извлечь максимум информации из имеющихся данных. Эта задача решается с помощью известной ф-лы $1/kT - 1/(e^{kT} - 1) = [(1/m)\ \Sigma ti] / T$, где *T* — время наблюдения, t_i — время *i*-го распада, *k* — искомая константа распада. Автор предлагает упрощенный вывод ф-лы и сравнивает точность измерения *k* по приведенной ф-ле и обычным методом, когда изменяется число распадов в соседние промежутки времени. Л. Г.

8969. Угловая корреляция трех ядерных излучений. Сатчлер (The Angular correlation of three nuclear radiations. Satchler G. R.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 5, 1304—1306 (англ.)

Рассматривается произвольная схема распада $J_0(L_0) \cdot J_1(L_1) \ldots J_r(L_r) J_{r+1}(L_{r+1}) \ldots J_s(L_s) J_{s+1}$, где J_k — спины ядра в промежуточных состояниях, а L_k — полные моменты, «уносимые» или «поглощаемые» при каждом переходе. Стандартными методами выводится ф-ла для угловой корреляции излучений L_0, L_r и L_s. Корреляционная функция зависит от трех аргументов — от полярных углов θ_r и θ_s, излучений L_r и L_s и от разности их азимутов φ. Кроме чисто геометрич. факторов, приведенных в работе, в ф-лу входят три функции A_μ, A_λ и $R_{\mu\nu\lambda}$, зависящие от конкретных свойств соответственно (L_s) и промежуточного (L_r) излучений. Полученная ф-ла для угловой корреляции применима также к случаю, когда изучают корреляцию двух излучений из поляризованного ядра. Отмечается, что все результаты могут быть применены и к ядерным реакциям. А. Б.

8970. Об идентификации сателлитов γ-излучения. Кандлин (On the identification of X-ray satellites. Candlin D. J.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 4, 322—328 (англ.)

Вычислены волновые числа *K*α-сателлитов элементов Z=19—42. Проведена идентификация термов излучения, соответствующих наблюдаемым спектральным линиям. Г. С.

8971. Образование короткоживущей активности при облучении свинца рентгеновским излучением. Рид, Мак-Нилл (The production of a short-lived activity by irradiation of Pb with X-rays. Reid J. M., McNeill K. G.), Proc. Phys. Soc., 1953, **A66**, № 12, 1179—1180 (англ.)

При облучении свинца тормозным излучением 23 *Мэв* авторы обнаружили активность, спадающую с периодом полураспада 0,8 сек. Они приписали ее хорошо известному изомеру Pb^{207*}. Излучение этого изотопа регистрировалось сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaJ(Tl), расположенным на расстоянии 2,5 *см* ниже свинцовой мишени. Посредством вращающегося переключателя периодически повторялась следующая процедура: облучение в течение t_1 сек. с последующим измерением на трех различных пересчетных схемах по t_2 сек. Для уменьшения систематич. ошибок эксперименты проводились с различными значениями t_1 и t_2. Период полураспада найден равным 0,8 ± 0,1 сек. Было измерено суммарное поперечное сечение образования Pb^{207*} по отношению к хорошо известному сечению р-ции Cu^{63} (γ, *n*) Cu^{62} (0,7 *Мэв барн*). Оно найдено равным 0,07 *Мэв барн*. Авторы рассматривают два возможных пути образования Pb^{207*} при облучении естественной смеси изотопов свинца Pb^{208}(γ, *n*) Pb^{207*} и Pb^{207}(γ, γ′) Pb^{207*} и полагают, что изомер свинца образуется в основном по р-ции (γ, *n*). А. З.

8972. Спонтанное деление и деление под действием нейтронов в урановых рудах. Флеминг, Тод (Neutron and spontaneous fission in uranium ores. Fleming W. H., Thode H. G.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 2, 378—382 (англ.)

Исследован выход стабильных изотопов Xe и Kr при делении урана в природных условиях в урановых рудах различного происхождения. Xe и Kr извлекались из урановых руд и анализировались при помощи масс-спектрометра. Полученные для разных руд кривые распределения осколков по массам отличаются друг от друга и от кривой распределения продуктов деления U^{235}. Эти различия не связаны с процедурой приготовления образцов. Они не могут быть объяснены р-цией U^{238} (n, f), так как кривая выхода осколков в области Xe и Kr в этом случае почти совпадает с кривой выхода продуктов деления U^{235}. Диффузия Xe из руд также не может привести к обеднению легкими изотопами. По мнению авторов, к образованию Xe и Kr в исследованных рудах приводят в основном два процесса: спонтанное деление U^{238} и деление U^{235} под действием нейтронов. Первый процесс приводит к аномально высокому выходу Xe^{132}, второй — Xe^{134} (этот эффект связан, очевидно, с влиянием заполненных нуклонных оболочек). Вклад U^{235} в образование продуктов деления увеличивается с возрастом руды, конц-ией в ней урана и значительно падает при наличии примесей, сильно поглощающих нейтроны, что объясняет, повидимому, различие в относительных выходах для руд различного происхождения. Л. М.

8973. Исследование природной радиоактивности Nd, Re и Os. **Д и к с о н, М а к - Н э р** (A search for natural radioactivity in neodymium, rhenium and osmium. D i x o n D., M c N a i r A.), Philos. Mag., 1954, 45, № 370, 1099—1108 (англ.)

Nd и встречающаяся в природе изобарная пара Re^{187}—Os^{187} исследовались при помощи пропорционального счетчика с малым фоном. Nd помещался внутрь счетчика. Наблюдалась β-активность, вероятно, Nd^{150}, имеющая $T_{1/2} \geqslant 10^{16}$ лет. В случае Re и Os радиоактивность не обнаружена. Значения $T_{1/2}$ для β-распада Re^{187} или K-захвата Os^{187} должны, по оценке автора, превышать 10^{15} лет. Я. Ф.

8974. Распад Ho^{166}. **С у н ь я р** (The decay of Ho^{166}. S u n y a r A. W.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 6, 1345—1347 (англ.)

Спектр γ-излучения, сопровождающего распад Ho^{166}, изучен с помощью сцинтилляционного счетчика; β-излучение поглощалось люцитовым поглотителем толщиной 1100 *мг/см*^{2}. Кроме известных ранее γ-линий с энергией 0,80 и 1,36 *Мэв*, обнаружен широкий максимум, отвечающий фотоэлектрич. поглощению в области энергии порядка 1,55 *Мэв*, который разложен автором на две слабые линии с энергиями 1,53 и 1,61 *Мэв*. Измерение γγ-совпадений показало, что кванты с энергией 1,36 и 1,53 *Мэв* находятся в каскаде с γ-переходом с энергией 80 *кэв*. Полный коэфф. внутренней конверсии для этого перехода равен 7,6 ± 1,5; для конверсии на K-оболочке получена величина 1,9 ±0,2. Интенсивность отдельных ветвей β-распада Ho^{166} определена из измерений βγ и γγ-совпадений и их сравнения с βγ-совпадениями для Tu^{170}. Последний выбран потому, что энергия γ-перехода 84 *кэв*, сопровождающего распад Tu^{170}, близка к энергии 80 *кэв*, оба кванта имеют одинаковую мультипольность ($E2$) и, следовательно, близкие значения коэфф. конверсии. Кроме того, относительные интенсивности β-ветвей определены с большой точностью. Полученные результаты дают для ветви, ведущей на основное состояние Er^{166}, интенсивность ~25%, на первый возбужденный уровень с E 80 *кэв* ~74%, на уровень с E 1,44 *Мэв* ~1% и на уровень с E 1,61 *Мэв* ~0,3%. Ho^{166} приписаны спин и четность, равные 2^-. М. Ш.

8975. Распад Hf^{173}. **В а п с т р а, Й о н г е я н с** (The decay of ^{173}Hf. W a p s t r a A. H., J o n g e j a n s C.), Physica, 1954, **20**, № 1, 36 (англ.)

С помощью сцинтилляционного спектрометра изучалось γ-излучение изотопов Hf, образующихся при бомбардировке Yb_2O_3 α-частицами с E 56 *Мэв*. Обнаружены две сильные γ-линии с E 121 ± 3 и 299 ± 5 *кэв*, интенсивность которых падает ~ $T^1/_2$ 28 час. Это излучение принадлежит известному изотопу Hf^{173}. Относительные интенсивности 28-часовых компонент K-излучения и γ-лучей 121 и 299 *кэв* равны 90 : 100 : 75 с ошибкой 15%. Отсюда можно сделать вывод, что распад Hf^{173} в основном идет на уровни Lu^{173} при 121 и 410 *кэв*. В. С.

8976. Распад Bi^{207}. **В а п с т р а** (The decay of Bi^{207}. W a p s t r a A. H.), Arkiv fys., 1954, **7**, № 3, 279—287 (англ.)

Найдено, что изотоп Bi^{207} распадается посредством захвата орбитального электрона. 80% распадов приводит к образованию 0,9-секундного изомерного состояния Pb^{207}, которое высвечивается путем каскадного испускания γ-квантов 1060 и 565 *кэв*; 20% распадов приводит к образованию состояния с энергией 565 *кэв*. Полная энергия распада равна 2050 *кэв*. Вероятность конверсии γ-излучения свинца равна 0,043 ± 0,015. Р. Ф.

8977. Сложные α-спектры радиотория (Th^{228}) и тория-X (Ra^{224}). **А с а р о, С т и в е н с, П е р л м а н** [Complex alpha spectra of radiothorium (Th^{228}) and thorium-X (Ra^{224}). A s a r o Frank, S t e p h e n s Frank, Jr, P e r l m a n I.], Phys. Rev., 1953, 92, № 6, 1495—1500 (англ.)

С помощью магнитного α-спектрометра изучены α-спектры Th^{228} и Ra^{224}. В спектре Ra^{224}, помимо главной группы 5,681 *Мэв* в согласии с прежними данными, обнаружена группа с E 5,445 *Мэв*, интенсивность которой (суммарная интенсивность α-лучей принята за 100%) равна 4,9%. Авторы приписывают возбужденному уровню символ 2^+. Авторы утверждают отсутствие каких-либо других α-групп Ra^{224} с интенсивностью, большей 0,1%, вплоть до энергий, отстоящих на 884 *кэв* от энергии главной группы. В спектре Th^{228}, кроме главной группы α-частиц при 5,421 ± 0,001 *Мэв*, обнаружены α-частицы с энергиями 5,3385 ± 0,001 *Мэв* (28%), 5,208 *Мэв* (0,4%) и 5,173 *Мэв* (0,2%). Приведена схема распада Th^{228}. Спины и четности уровней 2^+ и 4^+ определены по коэфф. внутренней конверсии. Уровень 1^- является примером того, что в тяжелых четно-четных ядрах могут существовать низколежащие уровни с нечетным спином и отрицательной четностью. Л. Г.

8978. Распределение энергий осколков из деления U^{235}, U^{238} и Pu^{239} быстрыми нейтронами. **У о л** (Energy distributions of fragments from fission of U^{235}, U^{238}, and Pu^{239} by fast neutrons. W a h l J o h n S.), Phys. Rev., 1954, 95, № 1, 126—132 (англ.)

Измерялись энергии осколков от деления U^{235}, U^{238} и Pu^{239} нейтронами с E 14 *Мэв* от деления U^{238} нейтронами с E 2,5 *Мэв* и от деления U^{235} и Pu^{239} медленными нейтронами. Распределение энергий в случаях быстрых и медленных нейтронов близки друг к другу. E в области минимумов больше в случае деления нейтронами с E 14 *Мэв*, чем в случае деления под влиянием тепловых нейтронов. Использовалась эксперим. техника Фриша (Frisch O. R., Nature, 1939, **143**, 276). Быстрые нейтроны получены из ускорителя Кокрофта — Уолтона из р-ций T (d, n) α и D (d, n) He^3. Г. С.

8979. Верхняя граница для массы нейтрино из β-спектра трития. **Г а м и л ь т о н, О л ф о р д, Г р о с с** (Upper limits on the neutrino mass from the tritium beta spectrum. H a m i l t o n D o n a l d R., A l f o r d W. P a r k e r, G r o s s L e o n a r d), Phys. Rev., 1953, 92, № 6, 1521—1525 (англ.)

На сферическом электростатич. интегральном спектрометре исследовалась форма β-спектра трития вблизи границы. Анализ измерений позволяет получить верхний предел для массы нейтрино, равный 500, 250, 150 *эв*, для взаимодействия по Дираку, Майорана, Ферми соответственно. В. Ш.

8980. **γ-Излучение, возникающее при захвате протонов литием. Мандевилл, Ротман, Портер, Суонн** (Gamma rays from proton capture in lithium. Mandeville C. E., Rothman M. A., Porter W. C., Swann C. P.), J. Franklin Inst., 1954, 258, № 3, 232 (англ.)

8981. **Фоторождение заряженных π-мезонов из водорода и дейтерия. Дженкинс, Лакки, Полфри, Вильсон** (Photoproduction of charged pi mesons from hydrogen and deuterium. Jenkins T. L., Luckey D., Palfrey T. R., Wilson R. R.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 1, 179—184 (англ.)

Сечения фоторождения заряженных π-мезонов на H и D измерялись как функции угла вылета мезона (30°—180° в лабор. системе) для π-квантов 200, 235 и 265 *Мэв*. Получены значения полных сечений, для которых методом наименьших квадратов найдено аппроксимирующее выражение $A + B\cos\theta + C\sin^2\theta$, предполагающее рассеяние только *s*- и *p*-волн. Определенные таким способом коэфф. качественно соответствуют электрич. и магнитному дипольным поглощениям и предположению о том, что при *E*, близкой к 300 *Мэв*, имеется резонансное состояние с орбитальным моментом 3/2. Сравнение с рождением нейтральных мезонов указывает на непосредственное рождение части заряженных мезонов в *p*-состояниях. С. М.

8982. **Исследование фоторасщеплений с помощью фотоэмульсий; реакция (γ, *p*) в меди. III. Шастель** (Étude des photodésintégrations à l'aide des émulsions photographiques; rèaction (γ, *p*) sur le cuivre. III. Chastel Raymond), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 6, 459—469 (франц.)

Исследован энергетич. спектр протонов, испускаемых при облучении меди γ-квантами с *E* 17,6 *Мэв* (из р-ции $Li(p,\gamma)$). Протоны регистрировались с помощью фотоэмульсии. Максим. *E* фотопротонов, определенная по пробегу этих частиц, находится в хорошем согласии с результатами предыдущих работ. Найдено, что сечение р-ции (γ, *p*) в меди равно $(6 \pm 3)\cdot 10^{-2}$ *барн*. Ввиду слабой интенсивности пучка γ-лучей определение относительных вероятностей испускания частиц различного сорта при фоторасщеплении меди не проведено. Расчеты, выполненные на основе статистич. теории ядерных р-ций, дали для сечения р-ции (γ, *d*) на Cu^{63} и Cu^{65} величину $\sim 6\cdot 10^{-7}$ *барн*. Сообщение I, II см. РЖХим, 1955, 54363, 54364. Б. Г.

8983. **Угловая γα-корреляция в реакции $Li^7(p,\gamma)Be^8(\alpha)He^4$. Инолл** [The angular correlation between gamma-rays and alpha-particles from $^7Li(p,\gamma)^8Be(\alpha)^4He$. Inall E. K.], Philos. Mag., 1954, 45, № 366, 768—771 (англ.)

Исследовалась угловая корреляция между γ-лучами с уровня 17,63 *Мэв* Be^8, образующегося при резонансном захвате протонов с *E* 441 *кэв* ядрами Li^7, и α-частицами Be^8 с уровней 4,09; 5,3 и 7,5 *Мэв*. Литиевая мишень толщиной 100 *кэв* бомбардировалась протонами 450 *кэв*. Счетчик α-частиц фиксировал направление α-частиц под углом 81° к пучку (90° в системе центра масс). Угол θ между осями α-счетчика и γ-счетчика менялся от 80° до 210° в плоскости, перпендикулярной к пучку. Снята зависимость числа αγ-совпадений от длины пробега α-частиц и угла θ. Группы с уровней 4,09 и 5,3 *Мэв* имеют анизотропную корреляцию, а группа 7,5 *Мэв* — изотропную. Теоретически рассчитанные функции корреляции хорошо совпадают с экспериментальными при следующих предположениях. Спины уровней 4,09 и 5,3 *Мэв* равны 2^+. γ-Излучение с уровня 17,63 *Мэв*, имеющего спин 1^+ или 2^+, является магнитным дипольным с существенной примесью электрич. квадрупольного. Спин уровня 7,5 *Мэв* равен нулю, но не исключается и спин, равный двум. Вычислены интенсивности переходов через каждый уровень Be^8 в процентах от всего γ-излучения: $1{,}8 \pm 0{,}3$; $1{,}7 \pm 0{,}3$ и $1{,}0 \pm 0{,}3$ для γ-лучей с *E* 13,5; 12,2 и 10,1 *Мэв* соответственно. В. К.

8984. **Угловые распределения в ядерных (*n*, *p*)-реакциях. Остерн, Батлер, Мак-Манус** [Angular distributions from (*n*, *p*) nuclear reactions. Austern N., Butler S. T., McManus H.], Phys. Rev., 1953, **92**, № 2, 350—354 (англ.)

Рассматривается угловое распределение протонов в р-циях типа (*n*, *p*), когда налетающий нейтрон с большим прицельным параметром передает почти всю энергию протону, находящемуся на поверхности ядра. Такой процесс существенен в интервале энергий 10—30 *Мэв*. Предел при больших энергиях ставится «прозрачностью» ядра. При малых энергиях преобладают процессы с образованием составного ядра. Показано, что в таких процессах протоны имеют такое же угловое распределение, как и при р-ции срыва, т. е. обнаруживают острые максимумы вблизи направления падения нейтронов. Положение максимумов определяется допустимыми значениями орбитального момента, с которыми может быть захвачен нейтрон. Авторы отмечают, что от ф-л, полученных в работе, нельзя ожидать колич. согласия с опытом, однако их можно использовать для качеств. определения зависимости углового распределения от *l*. Л. П.

8985. **Связь угловых моментов в реакции $Al^{27}(p,\gamma)Si^{28}$. Грант** [The coupling of angular momenta in the reaction $^{27}Al(p,\gamma)^{28}Si$. Grant P. J.], Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 4, 392—393 (англ.)

В реакции $Al^{27}(p,\gamma)Si^{28}$ наблюдаются резонансы при энергии протонов 404, 503, 630, 652 и 677 *кэв*. Значения спинов и четностей возбужденных состояний Si^{28}, соответствующих резонансам при энергии протонов 630 и 652 *кэв*, равны 3^- и 2^-. Эти энергетич. состояния могут быть возбуждены при двух ориентациях спина падающего протона относительно спина ядра Al^{27} ($J = 5/2$). Из наблюдаемого углового распределения γ-лучей можно вычислить относительный вклад обоих спиновых состояний и получить информацию о характере связи между угловыми моментами падающего протона и ядра мишени. Автором были вычислены угловые распределения в случае *jj*-связи для каждого из двух возможных значений *j* падающего протона и в случае *LS*-связи. Сравнение с экспериментом показало, что для обоих резонансов *jj*-связь должна быть отвергнута. Наилучшее согласие с опытом получается в предположении *LS*-связи, если считать, что уровень при 630 *кэв* есть $^3F_3$, а уровень при 652 *кэв* $^1D_2$. Предполагая, что *LS*-связь имеет место при возбуждении остальных состояний, автор приводит следующие спектральные обозначения этих уровней: 404 *кэв* $^3F_4(-)$, 503 *кэв* $^1D_2(+)$, 677 *кэв* $^3D_3(+)$. А. О.

8986. **Полное сечение взаимодействия нейтронов с висмутом и ураном между 45 и 160 *Мэв*. Линлор, Рейджент** (Neutron total cross section for bismuth and uranium between 45 and 160 *Mev*. Linlor W. I., Ragent B.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 3, 835—836 (англ.)

Методом выбывания из пучка были измерены полные сечения взаимодействия нейтронов с ядрами Bi и U для *E* 45—160 *Мэв*. Нейтронный пучок получался из р-ции «срыва» при бомбардировке мишени дейтронами, ускоренными на 184-дюймовом фазотроне. *E*

нейтронов определялась путем измерения времени их пролета до измерительной установки. Вероятная ошибка в измерении времени составляла $2 \cdot 10^{-9}$ сек., что приводит к погрешности в измерении E не большей, чем ± 2 *Мэв*, при E нейтронов 90 *Мэв* и при длине пролета 43,7 *м*. Полученные авторами для Bi и U кривые зависимости полного сечения от энергии имеют небольшой минимум при E нейтронов ~ 60 *Мэв*. Аналогичный минимум в сечении был ранее получен Тейлором и Вудом для Pb (РЖФиз, 1954, 386). Я. М.

8987. **Некоторые замечания о радиационном захвате и реакциях срыва.** Сатчлер (Some remarks on radiative capture and stripping reactions. Satchler G. R.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 5, 471—474 (англ.)

Приводятся абсолютные величины параметров, входящих в ф-лы углового распределения γ-квантов при радиационном захвате нуклонов и р-циях срыва, полученные ранее (РЖФиз, 1954, 12868). Даны следующие ф-лы: ф-ла углового распределения γ-квантов при резонансном захвате нуклона ядром в предположении одного уровня и ф-ла для функции корреляции между протоном и γ-квантом в р-ции $(d, p\gamma)$. Показано, как в последней ф-ле следует переходить от LS-связи к jj-связи. Для перехода к промежуточной связи автор предлагает использовать метод, применявшийся ранее при вычислении вероятностей радиационных переходов в ядре (РЖФиз, 1954, 7111). А. Б.

8988. **Определение потока тепловых нейтронов при помощи фотоэмульсий, содержащих литий.** Хименес, Лабери (Estimation des flux de neutrons thermiques par les émulsions photographiques nucléaires impregnées au lithium. Gimenez Concèle, Labeyrie Jacques), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 1; suppl., 38A—44A (франц.)

Для дозиметрич. определения потока тепловых нейтронов использовались фотопластинки Илфорд C2 с толщиной эмульсионного слоя 50μ, пропитанные в процессе изготовления солями Li. Конц-ия Li (естественная смесь изотопов) составляла 0,016 *г/см*^{3}. Поток нейтронов определялся подсчетом следов от α-частицы и тритона из р-ции $Li^6(n, \alpha)H^3$. Теоретически эффективность эмульсии была такова, что из 10 000 тепловых нейтронов, падающих перпендикулярно поверхности эмульсии, по крайней мере 4,8 должны были дать следы $\alpha - t$. Найденное эксперим. значение равно 5,3. Допустимая доза тепловых нейтронов (рассчитанная на 8-часовой рабочий день, 5-дневную рабочую неделю в течение 50 лет) принята равной 1600 *нейтрон см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$. В приложениях к работе рассмотрены: техника фотографич. обработки пластинок, пропитанных литием; различные методы подсчета следов; эталонирование пластинок. Приведена кривая распределения следов $\alpha - t$ по пробегам. Б. Г.

8989. **Порождения трития 2,2-*Бэв* протонами на железе и связь с космическим излучением.** Файрман (Tritium production by 2.2-Bev protons on iron and its relation to cosmic radiation. Fireman E. L.), Phys. Rev., 1955, **97**, **5**, 1303—1304 (англ.)

Сечение порождения трития протонами с E 2,2 *Бэв* найдено равным 62 ± 7 *мбарн*. Результаты сравниваются с данными по содержанию трития в Fe-метеоритах. Г. С.

8990. **Теория** (d, p)**-реакций.** Тобокман [Theory of the (d, p) reaction. Tobocman W.], Phys. Rev., 1954, **94**, № 6, 1655—1663 (англ.)

(d, p)-реакции исследуются с помощью модифицированного приближения Борна. Полученное выражение для сечений (d, p)-р-ций учитывает кулоновское взаимодействие. Учитывается также влияние взаимодействия дейтронов и протонов с ядрами мишени. Г. С.

8991. **Угловое распределение протонов в реакции** $B^{10}(d, p)$ B^{11}. Пратт [Angular distribution of protons from the reaction $B^{10}(d, p)B^{11}$. Pratt William W.], Phys. Rev., 1954, **93**, № 4, 816—817 (англ.)

Измерено угловое распределение четырех длиннопробежных групп протонов в р-ции $B^{10}(d, p)B^{11}$ (в интервале углов $-90°$, $0°$, $+90°$), соответствующих E р-ции 9,24; 7,10; 4,78 и 4,20 *Мэв*. Поток дейтронов с E 3,03 *Мэв* от электростатич. генератора проходил через анализирующий магнит и попадал на тонкую, нанесенную на серебряную подложку борную мишень, обогащенную изотопом B^{10}. Протоны от (d, p)-р-ции проходили сквозь подложку и регистрировались фотопластинкой. Между фотопластинкой и мишенью помещались алюминиевые и серебряные фольги для снижения пробегов протонов в эмульсии до удобной для наблюдения величины. Относительный выход исследованных групп протонов под углом 20° по уменьшающимся значениям E р-ции составляет $1:0,2:1,2:0,6$. При сравнении полученных кривых углового распределения с кривыми Батлера (Butler S. T., Proc. Roy. Soc., 1951, **A208**, 559) оказалось невозможным приписать захватываемому в процессе срыва нейтрону определенное значение орбитального момента. Очевидно, что в рассматриваемые угловые распределения существенный вклад вносит образование промежуточного ядра при распределении в интервале углов $+90°$, $\pm 180°$. Только для группы протонов, соответствующей образованию ядра B^{11} в основном состоянии, авторы, воспользовавшись работой Редмана (Redman W. C., Phys. Rev., 1950, 79, 6), имеют возможность вычесть из найденного углового распределения вклад р-ции, идущей с образованием промежуточного ядра, и получить распределение, близкое к вычисленному Батлером при $l = 1$. В. С.

8992. **Получение энергий связи нейтронов из** Q**-значений** (d, p)**-реакций.** Уолл (Neutron binding energies from (d, p) Q values. Wall N. S.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 3, 664—669 (англ.)

Найдены Q-значения (d, p)-р-ций на 27 мишенях, числа нейтронов которых близки к числам нейтронов в замкнутых оболочках от 50 до 82 нейтронов. Изучение (d,p)-р-ций позволяет найти энергии возбуждения ядер и энергии связи нейтронов для Ca^{40}, Sr^{85}, Sr^{87}, Sr^{89}, Rb^{86}, Rb^{88}, Y^{90}, Zr^{93}, Mo^{93}, Zr^{95}, Mo^{97}, Mo^{98}, Cd^{113}, Cd^{115}, Sn^{121}, Sn^{125}, Te^{125}, J^{128}, Cs^{134}, La^{140}, Ce^{141}, Ce^{143}, Pr^{142}, Nd^{143}, Sm^{155}, Bi^{210}. Измерения велись с помощью сцинтилляционного спектрометра с кристаллом NaJ. Результаты измерения сравнены с результатами, полученными ранее другими методами. Р. Ф.

8993. **Сечения и угловые распределения в реакциях D—D при энергии 150—450 *кэв*.** Престон, Шоу, Янг (The cross-sections and angular distributions of the D — D reactions between 150 and 450 keV. Preston G., Shaw P. F. D., Young S. A.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A226**, № 1165, 206—216 (англ.)

Сечения и угловые распределения в р-циях $D(d, n)$ и $D(d, p)$ были изучены в интервале $150 \leqslant E \leqslant 450$ *кэв*. При помощи сцинтилляционных спектрометров, включенных на совпадения, исследовано γ-излучение активностей, образующихся при бомбардировке Au протонами 12 и 20 *Мэв*. Во фракции Hg найдены γ-лучи с E_γ 1,17; 0,81; 0,58 и 0,255 *Мэв*, имеющие одинаковый период T 42 ± 3 часа. На основании сопоставления с другими работами эти γ-лучи приписаны изотопу

Hg^{195}, образующемуся в р-ции Au^{197} $(p, 3n)$ Hg^{195}. Во фракции Au найдены γ-линии, соответствующие распадам изотопов Au^{196} и Au^{195}. В. С.

8994. **Значения *Q* для некоторых реакций дейтронов с B^{10}, B^{11} и C^{12}. Эллиотт, Ливси** (Energy values for some deuteron reactions with ^{10}B, ^{11}B and ^{12}C. Elliott R. B., Livesey D. J.), Proc. Roy. Soc. 1954, **A224**, № 1156, 129—133 (англ.)

С помощью 180° магнитного спектрометра с однородным магнитным полем получены следующие значения *E* ядерных р-ций: $B^{10}(d, p)B^{11}$, $Q = 9{,}227$ *Мэв*; $B^{11}(d, \alpha)Be^{9}$, $Q = 8{,}029$ *Мэв*; $C^{12}(d, p)C^{13}$, $Q = 2{,}720$ *Мэв*; $B^{10}(d, \alpha)Be^{8}$, $Q = 17{,}829$ *Мэв*; $B^{11}(d, \alpha)Be^{9*}$, $Q = 5{,}598$ *Мэв*. Из реакций $B^{11}(d, \alpha)Be^{9}$ и $B^{11}(d, \alpha)Be^{9*}$ была определена *E* первого возбужденного уровня ядра Be^{9*}. Полученное значение равно $2{,}431 \pm 0{,}006$ *Мэв*. Найденные результаты сравниваются с результатами того же порядка точности, полученными другими исследователями. Р. Ф.

8995. **Реакции $He^3 + He^3$. Гуд, Канз, Мок** (The $He^3 + He^3$ reactions. Good W. M., Kunz W. E., Moak C. D.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 1, 87—91 (англ.)

Захват $He^3 + He^3$ и р-ции, его сопровождающие $He^3 + He^3 \rightarrow Be^{6*} \rightarrow Li^5 + p + 11$ *Мэв* и т. д., изучаются для $E \leqslant 800$ *кэв*. Сравнение спектров энергий протонов из р-ций $He^3(He^3; p, p)He^4$ и $H^3(He^3; p, n)He^4$ указывает на заметное различие между относительными интенсивностями групп протонов для основных состояний Li^5 и He^5. Полное сечение р-ции увеличивалось монотонно. Зависимость сечения от *E* имеет вид: $\exp[-2\pi Z_1 Z_2\ e^2/\hbar v]/E$. Г. С.

8996. **Тормозные способности различных элементов для протонов с энергиями от 400 до 1050 *кэв*. Чилтон, Купер, Гаррис** (The stopping powers of various elements for protons of energies from 400 to 1050 *kev*. Chilton Arthur B., Cooper John N., Harris James C.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 3, 413—418 (англ.)

Исследованы тормозные способности N, Ne, Ar, Kr, Xe, Ni, Cu при энергиях от 400 до 1050 *кэв*. Пучок протонов от электростатич. генератора монохроматизировался магнитным анализатором и после дополнительного коллимирования проходил через исследуемое в-во. Магнитный анализатор был прокалиброван по известным (p, γ) р-циям. Для нахождения потери энергии в данном в-ве наблюдалось положение резонансного максимума кривой возбуждения р-ции (p, γ) на Li или Al без поглотителя и с ним, изменение величины энергии входящего пучка, отвечающей резонансу, равнялось величине поглощенной энергии (Madsen C. B., Venkateswarlu P., Phys. Rev., 1948, **74**, 648, 1782). Согласно Н. Бору в рассматриваемой области энергий тормозная способность должна быть пропорциональна $E^{-1/2}$ и, при $Z \gg 1$, $Z^{1/2}$. Оба соотношения приблизительно выполняются (второе при $Z \geqslant 29$), однако для металлов (Cu, Ni) и для газов (Kr и Xe) при *E* 500 *кэв* получаются разные предельные кривые: при данном *Z* и *E* потери в газах больше, чем в металлах. При *E* 1000 *кэв* обе кривые совпадают. Авторы объясняют это различие тем, что при малых энергиях пролетающих частиц увеличивается доля тормозной способности, приходящаяся на валентные электроны, поскольку электроны внутренних оболочек становятся все менее и менее эффективными. При этом наличие или отсутствие хим. связей и разная структура валентных оболочек становятся более заметными. При больших энергиях пролетающих частиц роль валентных электронов становится достаточно малой, и более сильная или более слабая их связь не играет роли. В. Х.

8997. **Коэффициенты поглощения γ-лучей для NaJ, Cu, Ta и W. Хауленд, Кригер** (Gamma-ray absorption coefficients for NaJ, Cu, Ta and W. Howland P. R., Kreger W. E.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 2, 407—410 (англ.)

Показано, что для *E* 0,279—1,113 *Мэв* экспериментально определенные значения коэфф. ослабления для NaJ, Cu, Ta и W находятся в согласии с расчетными. Источниками γ-лучей служили препараты Hg^{203}, Au^{198}, Cs^{137} и Zn^{65}; излучение детектировалось сцинтилляционным счетчиком. Отмечено, что результат измерений в узком пучке зависит от положения поглотителя вследствие примеси рассеянных вперед лучей. Указана поправка на влияние этих лучей. К. А.

8998. **Взаимодействие дейтронов с энергией 19 *Мэв* с кислородом. Фримантл, Гибсон, Праус, Ротблат** (Interaction of 19-*Mev* deuterons with oxygen. Freemantle R. G., Gibson W. M., Prowse D. J., Rotblat J.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 5, 1268—1269 (англ.)

Газовая мишень из чистого кислорода бомбардировалась дейтронами 19 *Мэв*. Продукты р-ции регистрировались с помощью фотопластинок. Описание деталей опыта приведено ранее (Burrows, Powell, Rotblat, Proc. Roy. Soc., 1951, **209**, 461). Наблюдались две группы протонов, соответствовавших образованию ядра O^{17} в результате р-ции $O^{16}(d, p)O^{17}$ в основном и возбужденном (0,88 *Мэв*) состояниях. В обоих случаях найдено качеств. совпадение экспериментально полученного углового распределения протонов с рассчитанным теоретически. Полные сечения образования ядра O^{17} в основном и возбужденном состояниях равны соответственно $35{,}5 \pm 3{,}5$ и $22{,}7 \pm 3{,}5$ *мбарн*. Ядро N^{14} образуется в результате р-ции $O^{16}(d, \alpha)N^{14}$ в основном и возбужденном (3,9 *Мэв*) состояниях, что следует из энергий наблюденных групп α-частиц. Полное сечение образования ядра N^{14} в основном состоянии равно $2{,}6 \pm 0{,}3$ *мбарн*. Уровень ядра N^{14} с *E* 2,31 *Мэв* в исследованной р-ции не проявился. Поскольку изотопич. спин каждого из участвующих в р-ции ядер (*D*, He^4 и O^{16}) равен нулю, полученный результат подтверждает предположение, что изотопич. спин ядра N^{14} в состоянии *E* 2,31 *Мэв* равен единице. Угловое распределение α-частиц в системе центра масс при образовании ядра N^{14} в основном состоянии имеет максимумы в области 45,90 и 140° и более симметрично относительно 90°, чем в случае E_d 8 *Мэв*. В. Р.

8999. **Эффект Допплера в резонансе родия для медленных нейтронов. Ландон** (Doppler effect in the slow neutron resonance in rhodium. Landon H. H.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 5, 1215—1217 (англ.)

С помощью кристаллич. спектрометра измерено изменение пропускания родиевой фольги в зависимости от ее т-ры для нейтронов с *E* 1,26 *эв*. Обнаружено, что в области т-р 120—860° K пропускание изменяется примерно на 2% при изменении т-ры фольги на 100° C. С учетом поправок на разрешение прибора и эффект Допплера сечение в максимуме резонанса родия равно 4850 ± 200 *барн*, а ширина линии $0{,}156 \pm 0{,}005$ *эв*. Результаты эксперимента соответствуют ранее опубликованной теории (Bethe H. A., Placzek G., Phys. Rev., 1937, **51**, 462), но их точность недостаточна для проверки видоизменений теории (Lamb W. E., Jr, Phys. Rev., 1939, **55**, 190). Г. Д.

9000. **Влияние химического состояния на торможение быстрых заряженных частиц. Вестермарк** (Influence of chemical state on stopping of fast charged particles. Westermark Torbjörn), Phys. Rev., 1954, **93**, № 4, 835—836 (англ.)

Указано, что изменение тормозной способности элемента с изменением хим. состава соединения, в которое он входит, должно коррелировать с изменением характеристич. частот, которое может быть установлено оптич. методами по дисперсионным кривым. Приведенные соображения качественно подтверждены на примере 17 углеводородов и на других соединениях.
В. Х.

См. также: Элементар. частицы, атомное ядро 9073—9075. Радиоактивные изотопы 9273—9278, 9281, 9282

АТОМ

9001. **Решение упрощенных уравнений Фока в двухконфигурационном приближении для атомов типа бериллия. Юцис А. П., Кибартас В. В., Глембоцкий И. И.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **27**, № 4, 425—430

Полученные ранее (РЖХим, 1955, 8972) ур-ния Фока в двухконфигурационном приближении упрощены путем пренебрежения конфигурационным членом в ур-ниях, соответствующих ур-ниям исследуемой конфигурации, и обменным членом в ур-ниях, соответствующих ур-ниям учитываемой конфигурации. Тогда решение ур-ний Фока в двухконфигурационном приближении сводится к решению обычных ур-ний Фока в одноконфигурационном приближении для исследуемой конфигурации и решению ур-ний для тех радиальных волновых функций учитываемой конфигурации, квантовые числа которых отличаются от квантовых чисел исследуемой конфигурации, что значительно упрощает вычисления. Получено решение указанных упрощенных ур-ний для основной конфигурации атомов Be и ионов B^+ и C^{2+} в двухконфигурационном приближении $1s^22s^2 - 1s^22p^2$. Определенные этим путем значения полной энергии для Be, B^+ и C^{2+} сравниваются с эксперим. данными. Сравнение решения упрощенных ур-ний Фока для атома Be с приведенными в цит. работе решением точных ур-ний показывает, что упрощение ур-ний влечет за собой изменение в значении полной энергии лишь на 0,001 ат. ед. Поправка к энергии на двухконфигурационное приближение покрывает примерно половину разности между опытным значением энергии и значением, полученным в одноконфигурационном приближении.
О. П.

9002. **Взаимодействие двух возбужденных атомов водорода. Джасуон, Агаджанян** (The interaction of two excited hydrogen atoms. Jaswon M. A., Aghajanian H.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 5, 444—447 (англ.)

Рассматривается взаимодействие двух атомов водорода, находящихся в первом возбужденном состоянии (смесь $2s$ и $2p$) в приближении «точного спаривания» антипараллельных спинов электронов. Исходные молекулярные орбитали в модели разъединенного атома берутся в виде смешанной комбинации $B = S + \lambda P$, где S и P — атомные функции состояний $\sigma_g 2s$ и $\sigma_g 2p$. Параметр λ определяется из условия, что $\psi_I = B(1)B(2)$ должна давать связанное состояние. Эта функция сопоставляется с более точной волновой функцией ψ, построенной из тех же атомных орбит, но с двумя параметрами. Взаимодействие электронов учитывается как возмущение. Вычисление функцией ψ_I дает энергию связи 4,4 *эв* при равновесном расстоянии между ядрами 1,6А и колебательной частоте 2263 *см*$^{-1}$. Ошибка расчетов оценивается примерно в 1 *эв*. Таким образом, приближение «точного спаривания», т. е. простая смешанная функция B, может давать сильную σ-связь возбужденных атомов.
Л. В.

9003. **Градиент электрического поля атомных p-электронов. Барнс, Смит** (Electric field gradients of atomic p-electrons. Barnes R. G., Smith W. V.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 95—98 (англ.)

По эксперим. данным энергетич. термов и мультиплетному расщеплению определяются градиенты электрич. поля валентных p-электронов. Величина $\partial^2 V/\partial z^2 \equiv q$ в точке нахождения ядра определялась по эффективному заряду Z_i и среднему $\langle 1/r^3 \rangle$ в состоянии с $m_l = l$. По энергетич. спектру определялись эффективное главное квантовое число $n^*: E = -(Z_0/n^*)^2$, где $Z_0 = \alpha + 1$ (α — кратность ионизации), величина dn^*/dn, а с помощью величины мультиплетного расщепления $\delta = H(\partial n^*/\partial n) \cdot [Z_0^2 Z_i^2 l(l+1)] R\alpha^2$ и величина Z_i (H — релятивистская поправка). С другой стороны, мультиплетное расщепление дает возможность определить $\langle 1/r^3 \rangle$, так как $\delta hc = 2(l + 1/2)\mu_0^2 Z_i \langle 1/r^3 \rangle$. Наконец, $q = -e(2l/2l+3)\langle 1/r^3 \rangle$. Рассматривались конфигурации типа np, $nsmp$, $nsmp\,(m \geqslant n)$ в атомах от Li до Ba. Для элементов с атомным номером большим, чем у Ba, значения Z_i, определяющиеся из возбужденных и ионизованных состояний, сильно расходятся. Релятивистская поправка H не учитывалась, что дает несколько заниженные значения Z_i для больших Z. Построены кривые $Z_i = f(Z)$, а также проведена прямая $Z_i = Z - n$, которая дает хорошее приближение. Величины Z_i для легких атомов Al ($Z_i = 10$) и Cl ($Z_i = 14$) хорошо совпадают с расчетами Костера (Koster G. F., Phys. Rev., 1952, **86**, 148): Al ($Z_i = 10$), Cl ($Z_i = 13,7$). Мультиплетные расщепления в атомах с большим кол-вом p-электронов приводились к расщеплениям для одного p-электрона. Однако для конфигураций с p^3 такое приведение сделать невозможно ввиду сильного взаимодействия состояний, поэтому элементы N, P, As, Pb опущены. По той же причине опущен Te (p^4). Интерполируя $Z_i = Z - n$, авторы получают q для Te, Pb, Bi, а также величины $\langle 1/r^3 \rangle$ для N, P, As, Sb (конфигурация p^3). При расчете $\langle 1/r^3 \rangle$ также пренебрегалась релятивистская поправка H. В расчетах градиента поля q авторы не учитывали существенного эффекта поляризации валентных электронов полем квадрупольного момента ядра (R. Sternheimer, Phys. Rev., 1951, **84**, 244). Эта поправка уменьшает градиенты поля, а квадрупольные моменты Q соответственно увеличивает (~10—20% для различных атомов).
А. З.

9004. **Атомные амплитуды рассеяния при диффракции электронов. Айберс, Херни** (Atomic scattering amplitudes for electron diffraction. Ibers James A., Hoerni Jean A.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 5, 406—408 (англ.)

Экспериментальные данные указывают, что при рассеянии электронов молекулами, содержащими тяжелые атомы (напр. UF_6), первое приближение Борна для расчета атомных амплитуд $f(\theta)$ (без учета фаз) оказывается недостаточным. На основе потенциала Томаса — Ферми были рассчитаны комплексные амплитуды рассеяния электронов при ускоряющем напряжении 40 *кв*, характеризуемые модулем $|f(\vartheta)|$ и фазой $\eta(\vartheta)$ (для ряда атомов с Z от 1 до 98 (с возрастанием Z на 3—6 единиц). На основе потенциала Хартри комплексные амплитуды рассчитаны для F, A, W, Hg. Полученные данные могут быть использованы при расчете рассеяния электронов на молекулах с тяжелыми атомами, однако они вряд ли найдут употребление в электронографии кристаллов, хотя в принципе с их помощью можно объяснить, напр., такие явления, как различие в интенсивности hkl и $\overline{h}\,\overline{k}\,\overline{l}$ отражений в структурах без центра симметрии.
Б. В.

9005. Современное состояние теории столкновений медленных электронов с атомами. Друкарев Г. Ф., Вестн. ЛГУ, 1953, № 8, 153—180

Обзор. Библ. 15 назв. М. Д.

9006. К теории столкновений электронов с атомами водорода. Друкарев Г. Ф., Ж. эксперим. и теор. физики, 1953, **25**, № 2 (8), 129—138

Для последовательного учета обменных эффектов при столкновении волновая функция системы «электрон + + атом» представляется в виде симметризованного разложения по волновым функциям дискретного и сплошного спектров электрона в атоме H, $\psi_n(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$: $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Sigma_n f_n(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) \pm f_n(\mathbf{r}_2)\psi_n(\mathbf{r}_1) + \int (f(\mathbf{k}, \mathbf{r})\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}_2) \pm f(\mathbf{k}, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}_1))\, d\mathbf{k}$. Знаки $\pm$ соответствуют триплетному и синглетному состояниям системы. Для функций f получена система интегродифференциальных ур-ний, в которой производится разделение переменных. Выводятся общие ф-лы для эффективных сечений и устанавливается связь сечений с асимптотич. выражениями для f. Г. Д.

9007. Применение интегральных уравнений для расчета эффективных сечений столкновений электронов с атомами. Друкарев Г. Ф., Ж. эксперим. и теор. физики, 1953, **25**, № 2, 139—146

Рассматривается задача о возбуждении $2S$-уровня атома водорода медленными электронами. Из бесконечной системы ур-ний, выведенных в предыдущей работе (реф. 9006), оставляются только два, содержащие функции f_1 и f_2, соответствующие основному и возбужденному состояниям. Эти функции приближенно принимаются сферически симметричными. Система двух интегро-дифференциальных ур-ний для функций f_1 и f_2 приводится к системе интегральных ур-ний Вольтерра 2-го рода и вспомогательной системе алгебраич. ур-ний. Рассматривается общий вид решения (выраженного через резольвенту) и приводится анализ асимптотич. поведения. Выводится выражение для эффективного сечения. Отмечается, что приведение задачи к интегральным ур-ниям позволяет применить метод последовательных приближений для нахождения эффективного сечения. Г. Ф.

9008. Магнитное вращение плоскости поляризации уширенных резонансных линий. Яблонский (Magnetic rotation of the plane of polarisation of broadened resonance lines. Jabłonski Aleksander), Acta phys. polon., 1954, **13**, № 2, 91—94 (англ.; резюме русс.)

Согласно квантово-механич. теории Вейсскопфа (Weisskopf V., Ann. Phys., 1931, **9**, 23) вращение плоскости поляризации (ПП) резонансного излучения в слабых магнитных полях непостоянно на всей ширине линий. Автор обобщает ур-ние Вейсскопфа (УВ) так, чтобы оно описывало также резонансные линии (РЛ), расширенные вследствие действия эффектов Допплера и давления. Контур линии принимается в обычной форме. Вычислен $\operatorname{tg} 2\delta$ (δ — угол вращения ПП) как результат суперпозиции распределения δ, вытекающего из УВ для различных ω в области уширенной РЛ. Вводя условие, означающее отсутствие зеемановского расщепления: $|\Omega| \leqslant \gamma/2$ (Ω — частота ларморовской прецессии, γ — естественная полуширина линии), и применяя некоторые упрощения, автор получает:

$$\overline{\operatorname{tg} 2\delta} = \operatorname{tg} \overline{2\delta} = 4\Omega(\gamma - \gamma_c) / [\gamma^2 + \gamma_c^2 + (\gamma + \gamma_c)\cdot(\gamma^2 + \gamma_c^2)^{1/2}],$$

где γ_c — кол-во тормозящих столкновения в 1 сек. УВ является частным случаем этого ур-ния. Обозначив допплерово смещение через z и учитывая распределение вероятности этого смещения, автор получает: $\operatorname{tg} 2\delta = \Omega(\gamma + \gamma_c) b^{-1}\pi^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} [(\exp - z^2/b^2)/(\omega - \omega_0 - z)^2 + (\gamma^2 + \gamma_c^2)/4]\, dz$ (ω_0 — частота в центре линии). Разложение в ряд дает для больших $|\omega - \omega_0|$: $\operatorname{tg} 2\delta = \{4\Omega(\gamma + \gamma_c)/[4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 + \gamma_c^2]\} \cdot \{1 - 2b^2[\gamma^2 - \gamma_c^2 - 12(\omega - \omega_0)^2]/[4(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 + \gamma_c^2]^3 + \ldots\}$. Из этой ф-лы вытекает, что вращение ПП уширенной РЛ уменьшается по мере удаления от середины линии ω_0 и обращается в нуль для частот, достаточно отличающихся от ω_0. R. Mierzecki

9009. К вопросу о последовательности термов в спектрах многоэлектронных атомов. Клечковский В. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1953, **25**, № 2(8), 179—187

Ранее открытая автором для элементов периодической системы Д. И. Менделеева закономерность последовательного заполнения электронами от оболочек с меньшим значением $(n + l)$ к оболочкам с большим значением $(n + l)$, а в пределах каждой группы $(n + l)$ от подгрупп с меньшим значением n и большим l к подгруппам уровней с большим n и меньшим l (Докл. АН СССР, 1951, **80**, 603; 1952, **83**, 411; Ж. эксперим. и теор. физики, 1952, **23**, 115) проверена для совокупности возбужденных состояний многоэлектронных атомов. Применительно к этой проблеме указанная закономерность формулирована в несколько видоизмененной форме: электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому $(X^+ + e^- \to X)$, занимает в основном состоянии уровень с минимально возможным для него без нарушения запрета Паули значением $(n + l)$. Поэтому основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном всегда принадлежит к числу термов с минимальным для данного спектра значением $(n + l)$. Найдено, что для совокупности возбужденных уровней, не очень удаленных от основного, энергетич. последовательность термов расположена в порядке возрастающих значений $(n + l)$. В то же время последовательность термов в пределах одной $(n + l)$ группы бывает неодинаковой; так. напр. в системе синглетных термов Ca терм $3d$ ниже $4p$, тогда как для триплетных термов имеет место обратная картина. В. А.

9010. Влияние магнитного поля на поляризацию излучения 2139 A, испускаемого атомом цинка при оптическом резонансе. Шпитцер (Influence du champ magnétique sur la polarisation de la radiation 2139 Å émise en résonance optique par un atome de zinc. Spitzer Marthe), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 12, 696—698 (франц.)

Резонансная линия Zn 2139 A, отвечающая переходу (в поглощении) $4s^2\,{}^1S_0 \to 4s5p\,{}^1P_1$, удобна для исследования, так как Zn содержит всего 4% изотопов с ненулевым ядерным спином. Автор выводит выражение для степени поляризации p_2 линии при наложении магнитного поля с напряженностью H в направлении наблюдения $p_2 = H/H_0[1 + (H/H_0)^2]^{-1}$, где $H_0 = mc/eT = 5{,}72\cdot10^{-8}/T$; T — время жизни атома в возбужденном состоянии. Рассмотрение классическое. Подробно описываются условия эксперимента. Автор находит $T = 2{,}3\cdot10^{-10}$, что значительно меньше значения $T = 2\cdot10^{-9}$ для классич. электронного осциллятора. М. В.

9011. Чувствительность к температуре спектра сенсибилизированной флуоресценции таллия. Суонсон, Мак-Фарланд (Temperature sensitivities of the sensitized fluorescence spectrum of thallium. Swanson Robert E., McFarland Robert H.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1063—1067 (англ.)

Исследовался спектр сенсибилизированной флуоресценции паров Tl в присутствии паров Hg. Излучение

Hg-лампы (λ2537) фокусировалось на внутреннюю поверхность средней части кварцевой колбы, куда помещался металл Tl. Эта часть колбы нагревалась печью (t^0_{Tl}). Отросток колбы, содержавший металл Hg, нагревался отдельной печью (t^0_{Hg}). Спектр сенсибилизированной флуоресценции исследовался с помощью монохроматора с диффракционной решеткой с фотоэлектрич. регистрацией. Приведена зависимость интенсивности от t^0_{Hg} для нескольких линий Tl I ($t^0_{Tl} = 725$ и 850°) и Hg I λ 2537 ($t^0_{Tl} = 850°$). Соответствующие кривые имеют максимумы главным образом при t^0_{Hg}=100—150°. Показано, что на интенсивность линий Tl I t^0_{Hg} влияет сильнее, чем t^0_{Tl}. При изменении t^0_{Hg} существенно меняется относительная интенсивность линий Tl I. Сенсибилизированная флоуресценция Tl исчезает при $t^0_{Hg} > 400°$. Авторы подробно обсуждают результаты исследования. Применение правила отбора Вигнэна ($\Delta j = 0$) хорошо объясняет полученные данные.
В. К.

9012. Оптическая ориентация атомов в насыщенном паре натрия. Барра, Броссель, Кастлер (Production optique d'une orientation atomique dans la vapeur saturante de sodium. Barrat Jean-Pierre, Brossel Jean, Kastler Alfred), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 19, 1196—1198 (франц.)

Продолжение работ по оптич. ориентации атомов (РЖХим, 1955, 28250, 28251, 51228). Ввиду малой степени ориентации атомов в атомном пучке Na была проведена ориентация в насыщ. паре при 120°, давл. 10^{-6} *мм* рт. ст. Отношение интенсивностей I_π/I_σ компонент, поляризованных, как соответствующие зеемановские компоненты, меняется в зависимости от степени ориентации. Работая в области частот 30—50 *Мгц*, авторы наблюдали ряд пиков магнитного резонанса на кривой зависимости $I_\pi - I_\sigma$ от напряженности магнитного поля *H*. Картина сходна с наблюдаемой в атомном пучке.
М. В.

9013. Ядерные магнитные моменты Xe^{129} и Xe^{131}. Брун, Эзер, Штауб, Тельшов (The nuclear magnetic moments of Xe^{129} and Xe^{131}. Brun E., Oeser J., Staub H. H., Telschow C. G.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 4, 904 (англ.)

При помощи ядерного индукционного спектрометра, описанного ранее (РЖФиз, 1954, 330), изучался ядерный магнитный резонанс Xe^{129} и Xe^{131} в чистом ксиноновом газе при давл. ~ 50 *ат*. Используя величину магнитного момента протона $\mu_p = 2{,}79268 \pm 0{,}00006\ \mu_{яд}$ (Sommer и др., Phys. Rev., 1951, **82**, 697), получены величины магнитных моментов ядер исследованных изотопов: $\mu(Xe^{129}) = -0{,}77255 \pm 0{,}00002\ \mu_{яд}$, $\mu(Xe^{131}) = +0{,}68680 \pm 0{,}00002\ \mu_{яд}$. Величины μ для X^{129} и Xe^{131} даны без диамагнитных поправок.
Н. Я.

9014. Изотопическое смещение в спектре гелия. Стоун (Isotope shifts in the spectrum of helium. Stone A. P.), Nature, 1955, **176**, № 4472, 130 (англ.)

Методом теории возмущений вычислены изотопические «специфические» смещения в термах гелия 2^1S и 2^3S. При вычислениях использованы волновые функции (Hylleraas E. A., Undheim B., Z. Phys., 1930, **65**, 759; Huang S. S., Astrophys. J., 1948, **108**, 354), учитывающие конфигурационное взаимодействие. Отмечается удовлетворительное совпадение вычисленных результатов с эксперим. данными (Bradley L. C., Kuhn H., Proc. Roy. Soc., 1951, **A209**, 325).
Н. Я.

9015. Исправление к статье «Сверхтонкая структура в спектре рутения. Часть II. Муракава (Errata. Murakawa Kiyoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 4, 651 (англ.)
К РЖХим, 1955, 11076.

См. **также**: 8947

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

9016. Расчет молекулы водорода методом многоцентровых молекулярных орбит с самосогласованием. Сюй Гуан-сянь, Тань Цзэн-чжэнь, Ван Чжи-пу (氫分子的自洽势場多中心分子軌道處理法. 徐光憲, 譚會振, 王之樸), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, 1955, **21**, № 2, 103—114 (кит.; резюме англ.)

Предложен новый тип приближенных собственных функций для молекулярных орбит $\psi(i) = \Sigma c_p \chi_p(i)$ (1) с $\chi_p(i) = \sqrt{(\alpha^3/\pi)}\, e^{-\alpha r_{pi}}$, где *p* — центры, расположенные вдоль оси *a* — *b*, *i* — электроны. Молекулярная орбита ψ должна удовлетворять следующему интегральному ур-нию $F\psi(1) = \{H + G(1)\}\psi(1) = \varepsilon\psi(1)$ (2), где ε — энергия молекулярной орбиты, *F* — оператор Фока, равный $H + G(1)$ (*H* — одноэлектронный гамильтониан, равный $H = -(1/2)\nabla^2 - (1/r_a) - (1/r_b)$ (3), и $G(1)$ потенциал взаимодействия $G(1) = \int[\psi^2(2)/r_{12}]d\tau_2$. Подставляя (1) в (2), находим, что коэфф. линейных комбинаций c_p должны удовлетворять следующему вековому ур-нию $\Sigma_q c_q (F_{pq} - \varepsilon S_{pq})$, $p, q = a, b, g, c, d \ldots$, где ε — решение векового детерминанта $|F_{pq} - \varepsilon S_{pq}| = 0$, $p, q = a, b, g, c, d \ldots$, где $S_{pq} = \int \chi_p \chi_q d\tau$, $F_{pq} = \int \chi_p H \chi_q d\tau + \Sigma_{rs} c_r c_s \int\int \chi_p(1)\chi_q(1)\chi_r(2)(1/r_{12})\, d\tau_1 d\tau_2$, $p, q, r, s = a, b, g, c, d, \ldots$ Значение $F'_{pq}s$ неизвестно, но является функцией от $c'_p s$. Решение проводится методом последовательных приближений. Исходя из заданного значения c_p, рассчитываются значения $F'_{pq}s$, решается вековой детерминант и находится новое значение c_p. Этот процесс повторяют до тех пор, пока не получат «самосогласованного» значения c_p. Описанный метод был впервые предложен ранее (Roothaan, Revs Mod. Phys., 1951, **23**, 69) для более сложных молекул (метод линейных комбинаций атомных орбит с самосогласованным полем). Характерной особенностью предлагаемого расчета является использование не только ЛКАО, но и орбит, не являющихся атомными χ_g, χ_c, χ_d. Процесс разрешения векового детерминанта может быть сокращен наполовину, если заменить собственные функции $\chi_a, \chi_b \ldots$ их симметризованными или антисимметризованными комбинациями $\chi_a + \chi_b$ и $\chi_a - \chi_b$. Проведены численные расчеты 3- и 2-центровых молекулярных орбит. 3-центровая молекулярная орбита имеет вид $\psi = (2 + 2S_{ab} + 4_g S_{ag} + g^2)^{-1/2}(\chi_a + \chi_b + g\chi_g)$, $\chi_p = \sqrt{\alpha^3/\pi}\, e^{-\alpha r_p}$, $p = a, b, g \ldots$ (3), где S_{ab} и S_{ag} — интегралы перекрывания между χ_a и χ_b и между χ_a и χ_g соответственно. Параметры α и *g*, минимизирующие энергию, найденные вышеописанным методом, равны 1,190 и 0,22 соответственно, энергия связи 3,598 *эв*, в хорошем согласии со значением, найденым при использовании приближенных функций с пятью параметрами (3,603). 2-центровая молекулярная орбита имеет вид $\psi = (2+2S_{cd})^{-1/2}(\chi_c + \chi\ )$, $\chi_p = \sqrt{\alpha^3/\pi}\, e^{-\alpha r_p}$,

$p = c, d$, и приводит к связи 3,630 *эв* при $\alpha = 1{,}190$ и $R_{ac} = R_{bd} = 1{,}105$ А. Принимая разные значения α в χ_a и χ_g в ур-нии (3) или используя 4-центровые молекулярные орбиты, такие как $\psi = a(\chi_a + \chi_b) + b(\chi_c + \chi_d)$ с 4 параметрами ($\alpha_a = \alpha_b$, $\alpha_c = \alpha_d$, $R_{ac} = R_{bd}$) и b/a, можно получить более удовлетворительные результаты. М. П.

9017. **Вычисление некоторых интегралов электронного отталкивания, необходимых в молекулярной квантовой механике. II. Применение разложения Неймана при вычислении трехцентровых интегралов отталкивания двух электронов. Баркер, Эйринг** (Evaluation of some electron repulsion integrals needed in molecular quantum mechanics. II. Use of the Neumann expansion in evaluation of two electron three-center repulsion integrals. Barker Roland S., Eyring Henry), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 114—119 (англ.)

Рассматриваются трехцентровые интегралы общего вида $L_{em,\,ee} = \int \chi_e(1)\,\chi_m(1)\,(1/r_{12})\,\chi_e'(r)\,\chi_e''(2)\,d\tau$, где функции χ представляют атомные орбиты у внешних ядер (индекс e) и у среднего ядра (m), r_{12} — расстояние между электронами 1 и 2. Примером системы, к которой относятся такие интегралы, служит активный комплекс Д... Н... Н. Расчет для такой системы проводится в эллиптических координатах. Интеграл представляется сходящимся рядом. Полученные выражения не зависят от эффективных ядерных зарядов атомных орбит. Подробно рассматриваются вспомогательные функции. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 15936; см. также РЖХим, 1954, 37322. М. В.

9018. **«Металлическая» модель в применении к молекуле хлорбензола. Рекашева Т. Н.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 8, 1404—1409

На примере молекулы хлорбензола предложено применять обобщенную «металлич.» модель, предложенную ранее (РЖХим, 1955, 3295), к циклич. соединениям, содержащим разветвленные связи. Предполагается, что 6 π-электронов бензольного кольца и один из p-электронов атома Cl могут свободно перемещаться по всем связям молекулы; при этом электроотрицательный атом Cl оттягивает эти электроны к себе, так что в результате создается дипольный момент, направленный вдоль связи C — Cl в направлении от атома Cl к атому C. Индукционное влияние атома Cl учтено введением у одной из стенок прямоугольной потенциальной ямы дополнительного прямоугольного потенциального ящика с глубиной, равной приблизительно среднему арифметич. разностей энергий ионизации и энергий электронного сродства атомов C и Cl (0,080 ат. ед.). Решения ур-ния Шредингера ищутся для отдельных участков молекулы и сшиваются в местах разветвлений путем использования условий непрерывности. Для самого длинноволнового перехода с миним. частотой найдено $\nu = 40\,000$ *см*$^{-1}$ (опыт 37 000 *см*$^{-1}$). В предположении, что положительный заряд равномерно распределен по всей длине молекулы, вычислен дипольный момент π-электронов $\sim$0,61 ат. ед. (опытный полный момент $\sim$0,67 ат. ед.). Приведен график распределения суммарной плотности электронов вдоль полупериметра бензольного кольца, из которого видно, что в качеств. согласии с опытом плотность π-электронов наибольшая в параположении. А. А.

9019. **Молекулярные диаграммы анилина, монометиланилина, диметиланилина, дифенил- и трифениламина. Сенент, Эрраэс, Ихеа** (Diagramas moleculares de la anilina, monometilanilina, dimetilanilina, difenil y trifenilamina. Senent S., Herraez M. A., Igea F. J.), An. Real. Soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 3, 243—252 (исп.)

При помощи метода молекулярных орбит (несколько модифицированный метод Коулсона и Лонгет-Хиггинса) вычислены электронные плотности (ЭП), порядки связи (ПС) и индексы свободных валентностей (ИВ) и рассмотрены реакционные способности анилина (**I**), триметиланилина (**II**), монометиланилина (**III**), дифениламина (**IV**) и трифениламина (**V**). Получены следующие результаты: **I** ЭП: у C в положениях 1, 3, 5 1,000, в положениях 2, 4, 6 1,040, у N 1,880; ПС: C—N 0,334, C_1—C_2 0,630, C_2—C_3 0,676, C_3—C_4 0,658; ИВ: C_1 0,137, C_2 0,425, C_3 0,397, C_4 0,415; **II** ЭП: N 1,958, C_1 и C_3 1,000, C_2 и C_4 1,014; ПС: C—N 0,194, C_1—C_2 0,654, C_2—C_3 0,670, C_3—C_4 0,664; ИВ: C_1 0,228, C_2 0,407, C_3 0,398, C_4 0,404; **III** ЭП: N 1,849, C_1 1,010, C_2 1,049, C_3 0,998, C_4 1,046; ПС: C—N 0,384, C_1—C_2 0,621, C_2—C_3 0,679, C_3—C_4 0,653, ИВ: C_1 0,105, C_2 0,431, C_3 0,399, C_4 0,426; **IV** ЭП: N 1,748, C_1,C_3 1,000, C_2,C_4 1,042; ПС: C—N 0,343, C_1—C_2 0,627, C_2—C_3 0,677, C_3—C_4 0,658; ИВ: C_1 0,135, C_2 0,427, C_3 0,397, C_4 0,417; **V** ЭП: N 1,727, C_1, C_3 1,000, C_2, C_4 1,030; ПС: C—N 0,299, C_1—C_2 0,631, C_2—C_3 0,675, C_3—C_4 0,665; ИВ: C_1 0,171, C_2 0,426, C_3 0,392, C_4 0,402. Вычисленный дипольный момент **I** равен 1,55 *D* (опыт 1,50); для **II** и **III** вычисленные значения заметно меньше опытных. Для всех в-в вычислены энергии поляризации для электрофильной, радикальной и нуклеофильной реакционных способностей. Электрофильное замещение у всех в-в должно итти в *о*- и *п*-положения с мало разнящейся энергией активации. То же должно иметь место для радикальных р-ций, но с большей энергией активации. При нуклеофильном реагенте замещение должно итти в *м*-положение или, с почти одинаковой энергией активации, в *м*- и *о*-положения. М. В.

9020. **Электронные орбиты, форма и спектры многоатомных молекул. Часть I. Молекулы типа AH_2. Уолш** (The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part I. AH_2 molecules. Walsh A. D.), J. Chem. Soc., 1953, Aug., 2260—2266 (англ.)

Рассмотрено изменение энергии молекулярных орбит при переходе от линейной формы к изогнутой для молекул типа AH_2. Связывающие молекулярные орбиты (МО) линейной молекулы AH_2 являются линейными комбинациями 1*s*-орбиты атома H и гибридной *sp*-орбиты атома A. Наинизшей энергией обладает симметричная комбинация этих МОσ_g, следующая — антисимметричная σ_u, затем идут две *p*-орбиты атома A, перпендикулярные к линии, соединяющей атомы π_u. При отклонении угла HAH от 180° доля *s*-орбиты атома A в гибридных орбитах уменьшается и при угле, равном 90°, σ_g и σ_u переходят соответственно в симметричную и антисимметричную комбинации двух орбит, каждая из которых является результатом наложения 1*s*-орбиты атома H и чистой *p*-орбиты атома A (представления a_1 и b_2 группы C_{2v}). При этом энергия связи убывает, так как гибридные *sp*-орбиты образуют более прочные связи, чем чистые *p*-орбиты. Вырождение π_u при изгибе снимается. Энергию *p*-орбиты, перпендикулярной плоскости молекулы, можно в первом приближении считать не зависящей от угла HAH (b_1 изогнутой молекулы). Вторая *p*-орбита при изгибе гибридизуется с *s*-орбитой атома A (представление a_1), энергия связи при этом сильно возрастает. Отсюда авторы делают выводы, что молекулы с четырьмя валентными электронами (заняты орбиты σ_g и σ_u) должны быть линейными в осьовном состоянии, а в возбужденном — изогнутыми (напр. BeH_2). Молекулы с 5, 6, 7 и 8 внешними электронами (напр. H_2O) изогнуты уже

в основном состоянии. Если для молекулы с 6 валентными электронами угол НАН близок к 180°, то основное состояние — триплетное, так как конфигурация $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1) (b_1)$ в данном случае выгоднее, чем $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^2$. Если же угол НАН близок к 90°, то основное состояние должно быть синглетным. Основным состоянием молекулы H_2O считается: $(a_1)^2 (a_1)^2 (b_2)^2 (b_1)^2$. Три потенциала ионизации H_2O автор относит следующим образом: 12,61 *эв* — отрыв электрона с несвязывающей орбиты b_1, 14,5 *эв* — со связывающей b_2 и 16,2 — с a_1. Наличие наиболее длинноволновой полосы поглощения в УФ-области объясняется занятостью всех нижних уровней в основном состоянии. 1-й переход осуществляется в состояние $(a_1)^2 (a_1)^2 (b_2)^2 (b_1) (a_1)$, где a_1 — либо сильно разрыхляющая орбита σ_g, либо орбита, включающая уже возбужденный уровень атома O ^3S. Автор считает, что полоса от 1830 до 1500 A включает в себя переходы и 1-го и 2-го типа. Наиболее длинноволновый переход радикала NH_2 интерпретируется как $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1) \rightarrow \ldots (a_1)(b_1)^2$. Угол HNH в возбужденном состоянии должен быть больше, чем в основном. Длина связи NH не должна сильно меняться, так как обе орбиты — a_1 и b_1 — несвязывающие. Автор полагает, что этот переход соответствует α-полосе аммиака, так как последняя имеет слишком сложную структуру, чтобы принадлежать радикалу NH. Для CH_2 наиболее длинноволновый переход интерпретируется $(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^2 \rightarrow$ $\rightarrow (a_1)^2 (b_2)^2 (a_1) (b_1)$ с ростом угла HCH и при почти неизменной длине связи C—H. Если предположить, что радикал CH_2 — линейный, то основное состояние триплетное, и наиболее длинноволновый переход $(\delta_g)^2 (\delta_u)^2 (\pi_u) (\pi_u) \rightarrow (\delta_g) (\delta_u)^2 (\pi_u)^2 (\pi_u)$ не может лежать ближе 2500 A, что противоречит опыту. Э. Б.

9021. **Электронные орбиты, форма и спектры многоатомных молекул. Часть II. Молекулы типа AB_2 и BAC, не содержащие водорода. Уолш** (The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part II. Non-hydride AB_2 and BAC molecules. W a l s h A. D.), J. Chem. Soc., 1953, Aug., 2266—2288 (англ.)

Показано, что форма молекулы в основном состоянии определяется числом внешних электронов. Рассмотрена энергия 12 молекулярных орбит (МО), построенных из одной *s*- и трех *p*-орбит каждого атома молекулы AB_2 (или BAC) при изменении угла BAB от 180° до 90°. Построена качественная диаграмма расщепления уровней при переходе от линейной молекулы к изогнутой в предположении, что 1) энергия связи разрыхляющих орбит $B \longleftrightarrow B$ при уменьшении угла BAB (или BAC) уменьшается, а связывающих — увеличивается; 2) при переходе от гибридизованной *sp*- или от *s*-орбиты к чистой *p*-орбите энергия связи понижается. Самые нижние уровни линейной молекулы — две 1*s*-орбиты каждого атома B в первом приближении не меняются при уменьшении угла BAB до 90°. Симметричная линейная комбинация двух $p\delta$-орбит атомов B с *sp*-гибридными орбитами A — связывающая δ_g МО переходит в симметричную комбинацию двух *p*-орбит атомов B с *p*-орбитами A — a_1'; антисимметричная, δ_u, в антисимметричную, b_2', энергия связи при этом понижается. Сумма трех $p\pi$-орбит всех трех атомов — дважды вырожденная в линейной молекуле орбита π_u — расщепляется на b_1''—тоже сумму $p\pi$-орбит со слабым ростом энергии, из-за повышения связности B—B и на a_1' — с уменьшением энергии, вследствие уменьшения связности A—B, превышающего увеличение связности B—B. Сумма двух $p\pi$-орбит атомов B в противофазе, π_g расщепляется на a_2'' и b_2' с уменьшенными энергиями, вследствие антисвязности $B \longleftrightarrow B$ π_g. Орбита $\overline{\pi}_u$ сумма двух $p\pi$-орбит от B в фазе с $p\pi$ от A в противофазе распадается на соответствующую МО в изогнутой молекуле — b_1'' с небольшим ростом энергии из-за повышения связности B—B $\overline{\pi}_u$ и на a_1s-орбиту атома A с сильным ростом энергии, так как последняя A—B несвязывающая, а $\overline{\pi}_u$ A — B антисвязывающая. Следующие МО линейной молекулы, $\overline{\delta}_g$ и $\overline{\delta}_u$, переходят в $\overline{a}_1'$ и $\overline{b}_2'$ — с сильным уменьшением энергии связи. Возможно, что δ_g-орбита лежит ниже $\overline{\pi}_u$, тогда a_1s-орбита A переходит не в $\overline{\pi}_u$, а в $\overline{\delta}_g$ при переходе от изогнутой молекулы к линейной. Так как энергия связи 8 нижних уровней, кроме одного, убывает при уменьшении угла, то молекулы с 16 или с меньшим числом валентных электронов должны быть линейны в основном состоянии и изогнуты в возбужденном. То же должно иметь место для UO_2^{2+}, $AgCl_2^-$, $AuCl_2^-$. Валентный угол сильно уменьшается при переходе к 17- и 18-электронной молекуле, а затем уменьшается, но мало. Молекулы, содержащие 22 валентных электрона, снова линейны. Приведены примеры, подтверждающие эти правила. Объясняется ряд особенностей спектров 3-атомных молекул. 1-й переход для молекул CO_2 и N_2O есть $\pi_g \rightarrow \overline{\pi}_u$, 1-я МО локализована больше на концах молекулы, 2-я в центре. Слабая полоса поглощения CO_2 1700—1400 A интерпретируется как запрещенный переход $^1\Sigma_g^+ (\pi_g)^4 \rightarrow (a_2'')^2 (b_2') (a_1')^1 \Delta_u$ — возбужденное состояние сильно изогнуто. Полоса 1390—1240 A интерпретируется как $(\pi_g)^4 \rightarrow (a_2'')(B_2')^2 (b_1'')\, ^1\Sigma_u^+$; состояние слегка изогнуто. Аналогично интерпретируется спектр CS_2. Ион CO_2^+ линеен и в основном и в возбужденном состояниях. Линии испускания CO_2^+ $\sim$ 2882 A объясняются переходом $(\delta_u) (\pi_u')^4 (\pi_g)^4 \rightarrow (\delta_u)^2 (\pi_u)^4 (\pi_g)^3$. Слабая полоса N_2O $\sim$ 2900 A объясняется как запрещенный переход $^1\Sigma^+ (\pi)^4 \rightarrow \Delta (\pi)^3 (\overline{\pi})$. Автор полагает, что, как правило, $\overline{\delta}$ орбита лежит выше $\overline{\pi}$. 1-я полоса поглощения COS (2550—1600 A) гораздо интенсивнее, чем у CO_2 и CS_2, так как здесь переход $^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1A''$ разрешен вследствие отсутствия центра симметрии. Структура 2-го перехода (1550—1410 A) подобна структуре CO_2 (1390—1240). Первые полосы поглощения $HgCl_2$, $HgBr_2$ и HgJ_2 интерпретируются как $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$. Возбужденное состояние немного изогнуто, так как рост энергии связи орбиты $\overline{\pi}_u$ при изгибе молекулы с большим центральным атомом — Hg — невелик. В качестве примера 17-электронной молекулы разобран спектр NO_2. Полосы в области от 9000 до 3200 A могут принадлежать трем различным типам запрещенных переходов: 1) $(a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')$, $^2A_1 \rightarrow (a_2'')^2 (b_2')^2 (b_1'')$, $^2B_1$, 2) $^2A_1 \rightarrow$ $\rightarrow (a_2'')^2 (b_2')^2 (\overline{a}_1')$, $^2A_1$, 3) $^2A_1 \rightarrow (a_2'')^2 (b_2')$, $(a_1')^2$, $^2B_2$. Полоса 2600—2270 A — переход из основного состояния либо в $(a_2'')^2 (b_2') (a_1')$ $(\overline{a}_1')$, $^2B_2$, либо в $(a_2'') (b_2')^2 (a_1') (b_1'')$, $^2B_2$. Оба перехода соответствуют малому изменению валентного угла. Полоса 1600—1350 A содержит две системы полос: 1) переход в состояние $(b_2') (a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')^2$, $^2B_2$ и 2) в состояние $(a_1') (b_2')^2 (a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')^2$, $^2A_1$ — оба перехода сопровождаются сильным уменьшением угла. Из 18-электронных молекул разобраны спектры SO_2, SeO_2, TeO_2, O_3, NOCl и CF_2. Основное состояние

18-электронной молекулы $(a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')^2$, $^1A_1$. Переходы из него в $(a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1') (b_1')$, $^1B_1$ и в $(a_2'') (b_2')^2 (a_1')^2 (b_1'')$, $^1B_2$ — разрешены. Переход в $(a_2'')^2 (b_2') (a_1')^2 (b_1'')$, $^1A_2$ — запрещен. Первым двум переходам соответствуют две системы полос SO_2 в области 3900—3400 А и в 3400—2600 А. Переходы в более коротковолновой области сопровождаются перестройкой более глубоких орбит: $(a_1')^2 (b_2')^2 \times (a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')^2$, $^1A_1$ переходит в 1) $(b_2') (a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')^2 \times (b_1'')$, $^1A_2$ (запрещенный переход), 2) $(a_1') (b_2')^2 (a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')^2 \times (b_1'')$, $^1B_1$ (с уменьшением валентного угла и ростом длины связи S—O и 3) $(b_1'') (a_1')^2 (b_2')^2 (a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')^2 (b_1'')$ — с еще большим ростом связи S—O. Оба последних типа переходов содержатся в области 2400—1800 А поглощения SO_2. У ClO_2 (19-электронной молекулы) широкая система интенсивных линий поглощения от 5225 до 2600 А соответствует разрешенному переходу $(a_2'')^2 (b_2')^2 (a_1')^2 (b_1'')^2 \to (a_2'') (b_2')^2 (a_1')^2 (b_1'')^2$, $^2A_2$, причем угол OClO немного уменьшается, а длина связи Cl—O сильно возрастает. Э. Б.

9022. Замечания о значении индекса связи для гетерополярной связи. Скрокко (Osservazioni sul significato di indice di legame nei legami eteropolari. Scrocco E.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, **12**, № 3, 90—92 (итал.)

Вычисленный методами квантовой химии индекс гомеополярной π-связи I равен для связи C = C 1, для сопряженных связей от 0 до 1. Для π-связи типа C = O волновая функция может быть записана в виде $\Psi = c_1\varphi_0 + c_2\varphi_c$, причем $c_1^2 + c_2^2 = 1$. Индекс связи $I = 2c_1c_2 = 2c_1\sqrt{1 - c_1^2}$ имеет максимум $I = 1$ при $c_1 = 1/\sqrt{2}$. Отсюда автор заключает, что для частично ионной связи $I < 1$. Может быть установлено соотношение между I и дипольным моментом, представляемым в форме $\mu = er_0(c_1^2 - c_2^2)$: Из приведенных ф-л следует $I = \sqrt{1 - (\mu / er_0)^2}$. Для C = O в формальдегиде автор находит $I = 0{,}865$. В фосгене I должно быть больше, что согласуется с большим значением частоты колебаний в карбонильной группе. М. В.

9023. Исправление к статье «Оценка погрешностей в квантовой химии». Лафорг (Correction. Laforgue Alexandre), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 9, 1076 (франц.)

К РЖХим, 1954, 15937.

9024. Исправление к статье «σπ-Взаимодействие в бензоле». Ниира (Errata. Niira Kazuo), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 4, 651 (англ.)

К РЖХим, 1955, 1689.

9025. Исправление к статье: «Расчет спектра поглощения некоторых красителей при помощи металлической модели с учетом разветвления металлических цепей». Никитин, Эль-Комосс (Errata. Nikitine S., Komoss S. G. el), J. Phys. et radium, 1954, **15**, № 10, 704 (франц.)

К РЖХим, 1953, 2739, 2748; 1955, 5145, 36637. На основании произведенных измерений спектров в ближней УФ- и видимой областях красителей I, II и III (РЖХим, 1953, 2739) авторы указывают, что опытные данные для I и II лучше согласуются с линейной моделью, чем с моделью с разветвлениями, а для III полученный спектр согласуется с вычисленным с помощью модели с разветвлениями. М. Д.

9026. Расчет магнитного экранирования ядер в молекулах по вариационному методу. Хорниг, Хиршфелдер (Magnetic shielding of nuclei in molecules by a variational method. Hornig James F., Hirschfelder Joseph O.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 474—476 (англ.)

С помощью вариационного метода производится вычисление магнитного поля, возникающего в месте нахождения ядра вследствие орбитального движения электронов во внешнем магнитном поле. Рассматривается многоатомная молекула в основном состоянии, которая в отсутствие внешнего поля не имеет результирующего электронного спина или орбитального углового момента. Предполагается, что рассматриваемое ядро имеет момент μ в том же направлении, что и приложенное поле H; а у всех остальных ядер $\mu = 0$. Ищется константа σ, определяемая из соотношения $W' = \sigma\mu H$, где W' — часть энергии электронной системы, пропорциональная μH (т. е. σ определено так, что если приложено внешнее поле единичной напряженности, то в месте нахождения ядра вследствие движения электронов индуцируется магнитное поле $-\sigma$). В соответствии с вышеуказанными предположениями гамильтониан электронной системы пишется в виде: $\mathcal{H} = -(h^2/2m)\Sigma_k\nabla_k^2 + V + (e/2mc)\Sigma_k(H + 2\mu/r_k^3)\, l_{zk} + (e^2/8mc^2)\Sigma_k(H + 2\mu/r_k^3)^2(x_k^2 + y_k^2) \approx \mathcal{H}_0 + \mu\mathcal{H}_1 + H\mathcal{H}_2 + \mu H\mathcal{H}_3$, где l_{zk} — z-компонента углового момента k-го электрона; опущены члены, пропорциональные μ^2 и H^2. В качестве вариационной функции взята функция типа Гиллерааса—Хассе $\psi = [1 + \alpha\mu\mathcal{H}_1 + \beta(H\mathcal{H}_2 + \mu H\mathcal{H}_3)]\,\psi_0$, где ψ_0 — нормированная волновая функция основного состояния. Расчет дает: $\sigma = (e^2/3mc^2)\Sigma_i(1/r_j) + (2e^2/mc^2\hbar)\{[\Sigma_{ij}(1/r_i^3) \times l_{zi}l_{zj}]^2 / \Sigma_{ij} l_{zi}(\mathbf{r}_j l_{zj}\nabla_j / \mathbf{r}_j^5)\}_{\text{ср}}$, причем усреднение производится по всем ориентациям молекулы. Первый член есть лэмбовское выражение для атома (Lamb W., Phys. Rev., 1941, **60**, 817), второй член, в отличие от полученного по методу возмущений (во втором приближении) и выраженного через обычно менее доступные волновые функции возбужденных состояний, здесь выражен только через волновые функции основного состояния, что облегчает дальнейшие численные расчеты. В. У.

9027. Влияние ограничивающей поверхности на магнитные свойства электронного газа. Хэм (Effect of the surface on the magnetic properties of an electron gas. Ham Frank S.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 5, 1113—1119 (англ.)

Рассчитывается магнитная восприимчивость (χ) электронного газа, заключенного в конечном пространстве, ограниченном поверхностью кругового цилиндра, вдоль оси которого действует однородное магнитное поле. Расчет ведется в приближении Венцеля—Крамерса—Бриллюэна, причем энергетич. уровни электрона рассчитываются для состояний с волновыми функциями, сильно искаженными по сравнению с функциями для свободных электронов за счет присутствия стенок. По полученному спектру, используя статистику Ферми, рассчитывается χ. Анализ полученного выражения для χ показывает наличие поправок как для независящего от поля «постоянного» члена Ландау, так и для зависящего от поля «осциллирующего» члена Де-Хааза — Ван-Альфена. Если радиус цилиндра значительно больше радиуса классич. орбиты электрона $R_c = (c/eH)\cdot(2m\zeta)^{1/2}$, движущегося в плоскости, нормальной к направлению поля, с энергией, равной энергии Ферми ζ системы, то поправка к «осциллирующему» члену пренебрежимо мала. Поправка к постоянному члену имеет вид $-(0{,}02293)\, LR\,(2m/\hbar^2) \times \beta^{2/3}H^{-1/3}\zeta^{4/3}$ и, как видно, зависит от размеров цилиндра (L — длина, а R — радиус цилиндра) и от напряженности поля H. Поправка к постоянному члену χ сильно зависит от крутизны фронта и высоты

потенциального барьера у границы по сравнению с энергией Ферми, причем в зависимости от этих условий она может быть либо диа-, либо парамагнитной. Приводится схема приближенного расчета восприимчивости системы для любой величины отношения R / R_c при заданных граничных условиях. Л. С.

9028. Колебательное и вращательное возбуждение молекулярного водорода электронным ударом. К а р с о н (The vibrational and rotational excitation of molecular hydrogen by electron impact. C a r s o n T. R.), Proc. Phys. Soc., 1954, **A67**, № 10, 909—916 (англ.)

Работа посвящена расчету поперечного сечения для колебательного и вращательного возбуждения H_2 электронным ударом. Предлагается теория, основанная на приближении Борна, причем электронное состояние молекулы предполагается неизменяющимся при ударе. Потенциальное поле H_2 записывается как сумма потенциалов двух атомов H с измененными эффективными зарядами z вследствие взаимодействия в молекуле $z = z_0 + (R - R_0) z_0' + \ldots$, где R_0 — равновесное расстояние H — H, R — то же, измененное вследствие колебаний. Потенциал для каждого из атомов H имеет вид $U(r) = \exp(-2z_0 r) \{z_0 + 1/r - z_0' (1 + 2z_0 r)(R - R_0)\}$, где r — расстояние от ядра. Сечения вычисляются для молекулы — линейного вибратора с осью, фиксированной в пространстве, а затем усредняются по вращательным состояниям такого вибратора. Для упругих соударений, происходящих без изменений колебательного n и вращательного l квантового числа, сечение при понижении энергии электронов стремится к своему наибольшему значению $9{,}1\pi a_0^2$ (a_0 — боровский радиус). Вычислены сечения для чисто вращательного возбуждения в основном электронном состоянии $\Delta l = 2{,}4$ с энергиями 0,044 и 0,144 *эв*. Максим. сечения в 10 и 20 раз меньше, чем при упругом соударении, они отвечают 40 и 200 *в* и равны $(0{,}73 / K_i^2)\ \pi\alpha_0^2$ и $(0{,}13/K_i^2)\pi a_0^2$, где $K_i^2 = 8\pi^2 (E - E_i) / h^2$, E — общая энергия всей системы, E_i — начальная энергия рассеивающей частицы. Вычислены также сечения для переходов $\Delta n = 1$, $\Delta l = 2$ и 4 с энергиями 0,513; 0,555 и 0,650 *эв*. При $\Delta l = 0$ острый пик у 1,2 *эв* и широкий максимум у 38 *эв*. Кривые для $\Delta l = 2{,}4$ сходны с соответствующими кривыми для $\Delta n = 0$. Полученные результаты автор связывает с изменениями эффективных зарядов при колебаниях. М. В.

9029. Исправление к статье «О неупругих столкновениях между молекулами. III.» Т а к а я н а г а, К и с и м о т о (Errata. T a k a y a n a g i K a z u o, K i s h i m o t o T a d a s h i), Progr. Theoret. Phys., 1953, **10**, № 3, 369 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 28424.

9030. Сцепление в щелочных металлах в теории Томаса — Ферми — Дирака. М а р ч (Cohesion of the alkali metals in the Thomas — Fermi — Dirak theory. M a r c h N. H.), Philos. Mag., 1954, **45**, № 362, 325—328 (англ.)

Метод Томаса — Ферми — Дирака (ТФД) использован для объяснения металлич. связи. Радиус атома R_e, при котором энергия металла $E(R)$, вычисленная по методу ТФД, минимальна, отождествлен с параметром решетки. Вычисленные и эксперим. значения параметров решеток щел. металлов равны соответственно: Li 1,86; 1,70; Na 2,16; 2,09; K 2,28; 2,58; Rb 2,39, 2,77; Cs 2,50; 2,98. Теоретич. значение сжимаемости для этих металлов равно $\sim 50 \cdot 10^{-12}$ *см²/дн*. Вычисление энергии связи в модели ТФД возможно только после определения тем же методом энергии изолированного атома с учетом обмена (РЖХим, 1954, 28414). При учете обмена в модели Томаса — Ферми плотность заряда на границах атомных полиэдров в Na снижается более чем в 2 раза (РЖХим, 1955, 23159). Неясно, имеет ли этот результат физ. смысл или он связан с дираковским способом учета обмена. Д. Б.

9031. О колебательно-вращательном спектре системы из двух двухатомных молекул, между которыми имеет место электростатическое взаимодействие. Г а л а т р и, В о д а р (Sur le spectre de vibration-rotation d'un système de deux molécules diatomiques en interaction électrostatique. G a l a t r y L o u i s, V o d a r B o r i s), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1072—1074 (франц.)

С целью объяснения явлений, наблюдаемых при поглощении света смесью полярного и неполярного газа, предлагается теория, основанная на рассмотрении индукционного взаимодействия диполя 1 $\mathbf{M}_p + \mathbf{m}_1 x_1$ (x_1 — колебательная координата) с неполярной молекулой 2, отстоящей от него на расстояние ρ_{12}. Момент индуцированный в 2 $\mathbf{M}_i = ([\alpha_2^0] + [\alpha_2'] x_2) T_{21} (\mathbf{M}_p + \mathbf{m}_1 x_1)$, где $[\alpha_2]$ — тензор поляризуемости, T_{21} — оператор — $\nabla_2 \nabla_1 (1 / \rho_{21})$. Этот диполь, в свою очередь, индуцирует в молекуле 1 момент $\mathbf{M}_r = ([\alpha_1^0] + [\alpha_1'] x_1)\ T_{12} ([\alpha_2^0] + [\alpha_2'] x_2) T_{21} (\mathbf{M}_p + \mathbf{m}_1 x_1)$. Рассматривается квантово-механич. переход между двумя колебательно-вращательными состояниями $1 \rightarrow F$, причем колебания и вращения считаются независимыми. Вычисляется матричный элемент дипольного момента системы двух молекул $\mu_{1F} = \langle \psi^*_{v_1+\lambda} \psi^*_{v_2+\nu} \varphi^*_F | \mu | \psi_{v_1} \psi_{v_2} \varphi_1 \rangle$, где ψ — колебательные, φ — вращательные волновые функции, μ — сумма указанных выше трех моментов. Теория объясняет следующие эксперим. факты: при переходе $\lambda = 1$, $\nu = 0$ изменяется спектр полярной молекулы; при переходе $\lambda = 0$, $\nu = 1$ основная частота молекулы 2 появляется благодаря влиянию молекулы 1; $\lambda = 1$, $\nu = 1$ наблюдается составная частота, равная сумме частот 1 и 2 (РЖХим, 1955, 23070). М. В.

9032. Поведение алифатических нитритов под действием электронной бомбардировки. Д ' О р, К о л л е н (Comportement des nitrites aliphatiques sous l'action du bombardement étectronique. D ' O r L., C o l l i n J a c q u e s), Bull. Soc. roy. sci. Liège 1953, **22**, № 6-7, 285—304 (франц.)

Проведено масс-спектрографич. исследование нитритов RONO с R = CH_3 (**I**), C_2H_5 (**II**), C_3H_7 (**III**), *изо*-C_3H_7 (**IV**), C_4H_9 (**V**), *изо*-C_4H_9 (**VI**), *втор*-C_4H_9 (**VII**), *трет*-C_4H_9 (**VIII**), *изо*-C_5H_{11} (**IX**), *втор*-C_5H_{11} (**X**), *трет*-C_5H_{11} (**XI**), CH_2D (**XII**). Приведены таблицы и графики масс-спектров (кассы от 12 до 104). Ионы радикала R почти полностью отсутствуют в спектрах. Различия в масс-спектрах **III** и **IV** столь значительны, что дают возможность анализировать смесь этих газов. Анализ смеси четырех бутилнитритов возможен по пикам 88, 74 и 60. Ион NO^+ (30) содержится в больших кол-вах во всех случаях. Содержание ионов CH_2ONO^+ (60) 74 и 88 во всех исследованных случаях свидетельствует об отсутствии молекулярных перегруппировок. Ион RO^+ содержится всегда в малых кол-вах, что, по мнению авторов, может объясняться меньшим значением энергии системы $RO + NO^+$, чем $RO^+ + NO$, или тем, что ионизация радикала RO осуществляется при большей затрате энергии диссоциации на R и O. Содержание метастабильных ионов с нецелочисленной массой всегда мало. Небольшие пики 17, 18, 19 приписываются HO^+, H_2O^+, H_3O^+. Определены потенциалы появления (A) для ряда ионов. Для основного иона в CH_3ONO $A = 10{,}7 \pm 0{,}2$ *в*. Автор считает, что ионизация происходит у O. Значения A для NO^+ позволяют определить

энергии диссоциации (*эв*) RO — NO (первая цифра) и R — ONO (вторая цифра): **I** 1,25; 2,7; **II** 1,25; 2,65; **III** 1,15; 3,5: **IV** 1,10; 2,8; **V** 1,15; 3,7; **VI** 1,10; 2,8; **VII** 1,2; 3,5; **VIII** 1,15; 3,1; **IX** 1,15; 3,7; **X** 1,15; **XI** 1,2. Отмечается понижение D(R — ONO) у изосоединений. Потенциалы ионизации радикалов равны: CH_3O 10,7 *в*, C_2H_5O 10,3 *в*. Масс-спектр **XII** сходен с масс-спектром **I**. М. В.

9033. Полосы отрицательной системы азота, оттененные в красную сторону. Жанен, Эро (Bandes du système négatif de l'azote dégradées vers le rouge. Janin J., Eyraud I.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 88s—90s (франц.)

Изучались спектры испускания смеси Ne — N_2, возбужденной импульсами с длиной волны 3,2 *см*, продолжительностью 2 μсек., частотой повторения 400 *гц* и мощностью 40 *квт*. Применялись: 1) спектрограф со стробоскопич. диском перед щелью и 2) монохроматор с фотоумножителем. Описывается наблюдавшееся свечение и приводится классификация наблюдаемой системы полос, принадлежащей N_2^+. Наблюдался ряд новых полос при 3943, 4199, 5037, 5240 A, появление которых объясняется соударение согласно механизму $Ne^+ + N_2(X\,^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(B\,^2\Sigma_u^+,\ v > 11) + Ne$, $Ne^+ + e^- + N_2(X\,^1\Sigma_g^+) \rightarrow Ne + N_2^+(B\,^2\Sigma_u^+, v > 11) + e^-$, а также $Ne(^3P_2) + N_2(A\,^3\Sigma_u^+) \rightarrow Ne(^1S_0) + N_2^+(B\,^2\Sigma_u^+) + e^-$. Для указанных длин волн измерены константы убывания интенсивности в e раз, составляющие 1 μсек. для первых трех полос и 13,5 μсек. для последней. М. В.

9034. Колебательная температура в спектре фосфоресценции полос Свана молекулы C_2. Лукач, Эрман (Température de vibration dans le spectre de phosphorescence des bandes de Swan de la molécule C_2. Lukacs Georges, Herman Louis), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 10, 640—642 (франц.)

Изучался спектр фосфоресценции системы $A^3\Pi_g$ — $X^3\Pi_u$ молекулы C_2. Трубка для безэлектродного разряда содержала смесь 99% He и 1% CO под общим давл. 3 *мм* рт. ст. Ток в возбуждающей катушке подавался импульсами продолжительностью 10^{-5} сек. с частотой 50 сек.$^{-1}$. Перед щелью спектрографа вращался диск с частотой 3000 об / мин., что позволяло отделить разряд от фосфоресценции. Колебательная т-ра определялась, исходя из соотношений $J(v', v'') = \mathrm{const}\, P(v', v'')\, \nu^4 N(v')$, где J — интенсивность полосы, P — относительная вероятность перехода $v' \rightarrow v''$, $N(v') = N / Q \exp(-\Delta G_0 / kT)$, N — общее число молекул, Q — функция распределения. Авторы вычислили $P(v', v'')$, пользуясь потенциальными кривыми Морзе и Гульбурта—Гиршфельдера. Колебательная т-ра оценивается в 15 000° K. Такая высокая т-ра объясняется тем, что возбужденные молекулы C_2 могут испытывать многочисленные соударения без потери энергии колебаний, и тем, что в механизме фосфоресценции участвует третий электронный уровень. Наблюдаемые факты согласуются со схемой процесса $C_2^+ + e \rightarrow C_2^* \rightarrow C_2(A^3\Pi_g) \rightarrow C_2(X^3\Pi_u) + h\nu$. М. В.

9035. Рассеяние колебательных квантов и тушение флуоресценции NO. Клейнберг А. В., Теренин А. Н., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 6, 1031—1034

Путем измерения зависимости полной интенсивности флуоресценции NO от давления посторонних газов определены вероятности тушения флуоресценции посторонними газами и самотушение при давлении порядка 100 *мм* рт. ст. Флуоресценция NO возбуждалась Cd-искрой одновременно в двух сосудах, один из которых содержал смесь NO с посторонним газом при различных давлениях последнего, другой — NO при постоянном давлении. Свечение в обоих сосудах одновременно фотографировалось без спектрального разложения камерой с кварцевым объективом. Полученная зависимость относительной интенсивности флуоресценции чистой NO и смесей NO с газами от давления линейна. Из наклона прямых были вычислены значения вероятности тушения в расчете на одно газокинетич. соударение δ и эффективность рассеяния колебательного кванта γ для тушащих посторонних газов. В работе приведены значения γ (1-я цифра) и δ (2-я цифра) для соударений возбужденных молекул NO с различными тушителями: для CO 0,6; 1,0; CO_2 4; 10; NO 8; 5; H_2O 10; 30; C_2H_5OH 5; 15; C_2H_4 3; 7. В результате облучения в течение часа смеси NO с CO_2, H_2O, а также чистого NO при давлении 100 *мм* рт. ст. в сосуде появлялся новый газ (повидимому N_2), имеющий при т-ре жидкого азота давление порядка 1 *мм* рт. ст. Давление этого газа, деленное на время облучения и на давление тушащих газов, пропорционально тушащим эффективностям последних. По мнению авторов, причиной тушения флуоресценции является вынужденная предиссоциация с двух нижних колебательных уровней состояния $A^2\Sigma^+$ возбужденной молекулы NO при соударении с молекулами тушащих газов, в результате которого получаются N_2 и N_2O_3. На этом основании авторы полагают более правдоподобным значение энергии диссоциации D_{NO} = = 5,29 *эв*. Показана справедливость правила Франка — Эйкена (Franck J., Eucken A., Z. phys. Chem., 1933, **B20**, 460). Рассеяние колебательных квантов NO* различными молекулами связано со способностью этих молекул образовывать с NO слабо связанные комплексы, устойчивые лишь при низких т-рах. Авторы указывают, что несмотря на близость первых колебательных квантов NO* (2320 *см*$^{-1}$) и N_2 (2330 *см*$^{-1}$) вероятность γ в случае N_2 такая же, как и в случае Ne, следовательно, переход колебательной энергии от одной молекулы к другой не происходит, и колебательная энергия NO* переходит в поступательную энергию партнеров, причем колебательная энергия распределяется при соударениях между возможно большим числом степеней свободы партнера. О. Ю.

9036. Ультрафиолетовое поглощение триэтилфосфита. Хальман (The ultra-violet absorption of triethyl phosphite. Halmann M.), J. Chem. Soc., 1954, June, 2158—2159 (англ.)

При исследовании УФ-спектра поглощения триэтилфосфита (I) обнаружено отсутствие полосы поглощения при 2600 A, наблюдавшейся ранее (De Hauss, Chim. analyt., 1952, **34**, 249). Полученные данные показывают, что УФ-спектры не могут быть использованы для того, чтобы отличать триалкилфосфиты $(RO)_3P$ от изомерных диалкиловых эфиров алкилфосфиновой к-ты $R \cdot PO(RO)_2$. Для идентификации диэтилового эфира этилфосфиновой к-ты (II) в присутствии I предложено использование спектров в ИК-области, в которой II интенсивно поглощает при 1230 *см*$^{-1}$, а I относительно прозрачен в области 1260—1180 *см*$^{-1}$. Ю. Ш.

9037. Спектры поглощения 2-фурил- и 2-тиениланалогов халькона. Шмант, Планинсек (The absorption spectra of the 2-furyl and 2-thienyl analogs of chalcone. Szmant H. Harry, Planinsek Henry J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 4, 1193—1194 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения (в 95% сп.) аналогов халькона общей ф-лы R′—CH=CH—CO—R″, где R′ и R″ — фенил-, 2-тиенил- или 2-фурил-. Замещение фенила на 2-фурил- или 2-тиенил-радикал вызывает батохромный эффект, который почти в три раза больше при замещении R′, чем при замещении R″. При R′2-тиенильная группа вызывает бо́льший бато-

хромный эффект по сравнению с 2-фурильной, а при замещении R″ — наоборот. Авторы делают вывод о большей электронодонорной способности гетероциклич. ядер по сравнению с фенильной группой, а также — 2-тиенильной группы по сравнению с 2-фурильной. При замещении R″ проявляется более сильное притяжение электронов 2-фурильной группой по сравнению с 2-тиенильной. Ю. Ш.

9038. **Спектроскопические исследования в группе антрацена. I. Поглощение 2-ацилантраценов и их азотпроизводных. Мартынов** (Recherches spectrographiques dans le groupe de l'anthracène. I. Absorption des acyl-2 anthracènes et de leurs derivés azotés. Martynoff Modeste), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 25, 2425—2427 (франц.)

Получены УФ-спектры поглощения антрацена, а также 2-ацетилантрацена (I), 2-пивалилантрацена (II) и их оксимов, семикарбазонов и фенилгидразонов в области 2300—4300 A. В спектрах всех в-в наблюдаются два максимума поглощения (полосы *A* и *B*) у ~3500 и 2500 A. В антрацене полоса поглощения *A* состоит из семи, а *B* — из двух узких полос поглощения. При введении ацильного радикала —CO—R наблюдалось смещение полос поглощения к меньшим частотам и уменьшение интенсивности и числа узких полос в группе *A* независимо от степени разветвления радикала R. Спектры **I** и **II** идентичны. Эти явления указывают на сильное взаимодействие C = O с кольцом. При переходе к оксимам, семикарбазонам и фенилгидразонам, в случае **I** наблюдаются только изменения, объясняющиеся заменой кетонной группы на группы C=NOH, C = N — NH — CO — NH_2 и C = N — —NH — C_6H_5, тогда как в случае **II** изменения гораздо сильнее — наблюдается переход к спектру антрацена, что объясняется нарушением сопряжения C = O с кольцом. Е. П.

9039. **Спектры поглощения мономолекулярных слоев хлорофилла *a* и этилхлорофиллида *a*. Джейкобс, Холт, Рабинович** (The absorption spectra of monomolecular layers of chlorophyll *a* and ethyl chlorophyllide *a*. Jacobs Earl E., Holt A. Stanley, Rabinowitch Eugene), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 142—143 (англ.)

Разработана методика получения мономолекулярных слоев хлорофилла и хлорофиллида на воде с перенесением их на стеклянные пластинки. Получены спектры поглощения стопы из шести стеклянных пластинок, на каждую из которых нанесен мономолекулярный слой. В случае, если слои приготовлялись на поверхности неперегнанной воды, в которой присутствовали ионы Ca^{2+}, то спектр сильно отличался от полученного в случае чистой воды. Полоса поглощения смещена в длинноволновую сторону, по сравнению со спектром р-ра в ацетоне на 70—75 $m\mu$, что указывает на сильное резонансное взаимодействие молекул в монослое. Спектр совпадал со спектром кристаллов, так что взаимодействие в трехмерном кристалле в основном определяется взаимодействием в слое. Площадь, занимаемая одной молекулой, равна для этилхлорофиллида 69, хлорофилла *a* без иона Ca^{2+} 106 и с ионом Ca^{2+} ~ 45 A², тогда как оптич. плотности в максимуме равны соответственно 0,019; 0,011 и 0,026. Сопоставление показывает, что в присутствии иона Ca^{2+} образуется слой с более плотно упакованными молекулами, на основе которых может возникнуть трехмерный кристалл. Е. П.

9040. **Эллиптически поляризованная флуоресценция оптически активных соединений. Нёйнхёффер, Ульрих** (Elliptisch polarisierte Fluoreszenzstrahlung bei optisch aktiven Verbindungen. Neunhoeffer Otto, Ulrich Henri), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 2, 122—126 (нем.)

Обнаружена частичная эллиптич. поляризация флуоресценции кристаллов оптически активной левовращающей Na-соли 3,5-дифенил-1-(сульфофенил)-пиразолина (I), возбуждаемой естественным или линейно-поляризованным светом. Кристаллы рацемата обнаруживают частичную линейную поляризацию флуоресценции. В глицериновых р-рах как левовращающей соли, так и рацемата (конц-ия $2 \cdot 10^{-6}$ *M*), возбуждаемых линейно-поляризованным светом, также наблюдается частичная эллиптич. поляризация. Предлагается модель явления, основанная на рассмотрении смещения зарядов при поглощении и испускании света. Существование эллиптич. поляризации флуоресценции связывается с наличием в молекуле асимметрич. атома углерода и с определяемой этим асимметрией π-электронного облака относительно плоскости молекулы. Смесь 36 *г* 4-гидразинбензолсульфокислого натрия, 32 *г* бензальацетофенона, 150 *мл* спирта и 50 *мл* воды кипятят 7 час. и получают натровую соль DL-**I** (**Ia**), выход 100%, т. пл. 198—202° (разл.; из воды). К р-ру **Ia** в CH_3COOH добавляют бруцин, смесь нагревают и приливают CH_3OH; из образующегося порошка диастереомерной бруциновой соли извлекают кипящим водн. CH_3OH L-соль, т. пл. 210° (из водн. CH_3OH), т. разл. 222°. К р-ру 2 *г* L-соли в 150 *мл* спирта и 50 *мл* воды приливают 10 *мл* 2 н. р-ра NaOH, смесь разбавляют водой и получают **I**, т. пл. 232—235° (разл.), $[M]_D = -1207° \pm 45°$. П. Ф.; Д В.

9041. **Электролюминесценция органических соединений. Берманоз** (Electroluminescence of organic compounds. Bernanose A.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, Suppl. № 4, S54—S56 (англ.)

Автор наблюдал электролюминесценцию производных акридина: гонакрина, акридинового оранжевого Е и карбазола в виде адсорбатов на целлофановых пленках при приложении переменного потенциала до 2000 *в* с частотой 50 *гц*. Стабильный эффект электролюминесценции наблюдался лишь спустя некоторое время, после экспозиции образца на солнечном свету. Поверхностная яркость выражалась соотношением $B = aV^2 \exp(-b/V)$, сходным с полученным ранее (Destriau G, J. Phys., 1945, 6, 12) для ZnS. Осциллографич. исследование показало, что при истинном поле в диэлектрике $\xi = E/[1 + 4\pi/\varepsilon\rho\omega]^{1/2}$ где *E* — приложенное поле, ε — диэлектрич. постоянная, ρ — плотность, ω — круговая частота поля, отставание ξ от *E* по фазе $\Phi = \mathrm{arctg}(4\pi/\varepsilon\rho\omega)$. Эмиссионный спектр не зависит от приложенного поля. Наблюдалась новая полоса акридинового оранжевого Е в синей области. До установления стабильной электролюминесценции при выдерживании в темноте и последующем освещении наблюдалась электрофотолюминесценция, особенно заметная у карбазола. Изменение эмиссии B_1 со временем *t* выражается ф-лой $B_1 = B + \alpha \exp(-\beta t)$, где α, β — константы, *B* — яркость нормальной электролюминесценции, α и β зависят от условий предварительного освещения. Удавалось наблюдать B_1, в 20 раз большее *B*. При этом B_1 ослаблялось наполовину за 3 мин., нормальная яркость достигалась за 20 мин. М. В.

9042. **Поглощение и испускание света серым веществом. Степанов Б. И.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 5, 559—566

Исследуются спектроскопич. характеристики серого в-ва (СВ) — функции распределения по уровням энергии и вероятности перехода между ними при поглощении и испускании света. СВ называются в-ва, поглощательная способность которых для всех длин волн одинакова, а мощность излучения пропорциональна мощности излучения черного тела. СВ являются сильно конденсированными системами. Из-за сильного взаимодействия электронов и ядер эти системы можно

считать однородными, и, следовательно, коэфф. Эйнштейна (КЭ) следует отнести к малым объемам исследуемого в-ва, а не к отдельным атомам и молекулам. Исходя из этого положения, автор определяет КЭ для поглощения, вынужденного и самопроизвольного излучения. В результате анализа КЭ для поглощения автор делает выводы, что для СВ поглощение кванта не зависит ни от свойств в-ва, ни от свойств кванта при условии, если $h\nu \gg kT$. Для $h\nu \leqslant kT$ поглощательная способность уже зависит от частоты. Эти положения согласуются с экспериментом. Таким образом, в природе не существует идеально серого тела, подходящего под определение автора. При рассмотрении КЭ для испускания и функции распределения выяснено, что СВ обладает свойствами, приближающими его к класснч. электродинамич. системе. СВ можно рассматривать как бесконечный набор диполей всех частот. Полученные результаты должны способствовать выяснению законов поглощения и испускания света сложными молекулами, так как эксперим. данные показывают, что многие особенности, характерные для СВ, проявляются также и в сложных молекулах. Ю. П.

9043. Оптическое исследование мономолекулярных слоев, образованных органическим абсорбентом. Дюбуло, Ринальди (Étude optique de couchés monomoléculaires formées par un corps organique absorbant. Duboulоz Pierre, Rinaldi Renaud), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 19, 1198—1200 (франц.)

Изучались мономолекулярные слои гемина на воде, стекле и плавленом кварце. Определялись изменения угла Брюстера *di*, вызываемые наличием слоя. Для воды получены следующие значения *di*: для λ 7500 А 12′, 5461А 14′, 4358А 30′, 3650А 35′. Авторы связывают полученные данные с ориентацией полярных молекул гемина в слое. У кварца наблюдалась плохая воспроизводимость: значения *di* при λ 3650А 19′, 24′ и 32′. Это объясняется отсутствием постоянной ориентации — гидрофильные группы гемина не играют роли при адсорбции на кварце. 12 слоев гемина на стекле дают спектр поглощения с типичной полосой 4000 А. М. В.

9044. Условия Экарта в рассмотрении молекулярных колебаний по Вильсону. Малиот, Феригле (Eckart conditions in Wilson's treatment of molecular vibrations. Malhiot Robert J., Ferigle Salvador M.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 4, 717—719 (англ.)

В выражении кинетич. энергии многоатомной молекулы содержатся члены, соответствующие взаимодействию между внешними координатами и выражающие малые смещения ядер из равновесной конфигурации. Условия Экарта (Eckart C., Phys. Rev., 1935, **47**, 552) вводятся для того, чтобы сделать соответствующие члены малыми и тем самым определить систему координат, в которой должны описываться колебания молекулы. В теории Вильсона эти условия содержатся в неявном виде. Автор показывает, что метод Вильсона согласуется с условиями Экарта при надлежащем выборе внутренних координат. Явная формулировка этих условий облегчает расчеты. М. В.

9045. Нормальные частоты, типы нормальных колебаний и распределение потенциальной энергии диацетила. Миядзава (ジアセチルの基準振動數，振動型，及びポテンシアルエネルギー分布．宮沢辰雄），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 303—307 (япон.)

Произведен расчет частот валентных и деформационных колебаний молекулы диацетила в *транс*-форме с потенциальной функцией типа Юри—Бредли. Найдены следующие силовые постоянные: C — C 2,5, C = O 10,5, $C-CH_3$ 3,7, ∠ CH_3CO 0,4, ∠ CCO 0,4, ∠ $CCCH_3$ 0,15, $CH_3 \ldots O$ 0,4, C ... O 0,4, $C \ldots CH_3$ 0,3. Присутствие радикала C = O оказывает большее влияние на другие силовые постоянные по сравнению с влиянием галоидов в галоидзамещенных предельных углеводородах. Для колебаний A_g и B_g вычислены коэфф., связывающие координаты симметрии с нормальными. С их помощью составлены таблицы, характеризующие распределение потенциальной энергии молекулы по координатам симметрии и по валентным и деформационным колебаниям. Потенциальная энергия оказывается в значительной мере локализованной в отдельных связях и углах. Так, например, в колебаниях 1755 (A_g) и 1679 (B_u) 86 и 96% потенциальной энергии сосредоточено в связи C = O. Вычисленные и наблюденные (в скобках) частоты следующие (*см*$^{-1}$): A_g 1730 (1755), 1230 (1231), (714), 550 (484), 370 (340); B_u 1725 (1679), 945 (1028), 540 (578), 233 (223). Большое расхождение в случае частот 550 и 540 *см*$^{-1}$ объясняется эффектом сопряжения. М. К.

9046. Связь между электроотрицательностями соседних заместителей и валентной частотой карбонильной группы. Кагарайс (Relation between the electronegativities of adjacent substituents and the stretching frequency of the carbonyl group. Kagarise R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1377—1379 (англ.)

Исследована зависимость частоты колебаний карбонильной группы от электроотрицательности атомов, непосредственно связанных с карбонильным углеродом. Путем сопоставления частот C = O в соединениях XCOY, CH_3COX, CH_2XCOY, CHX_2COY и XCOOR с X, Y = H, Cl, Br, F, R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11} с суммой электроотрицательностей атомов X и Y в шкале Горди для атомов (Gordy W., J. Chem. Phys., 1946, **14**, 305). Для XCOY найдено, что зависимость линейная. Для других соединений предложено измерять электроотрицательность групп CXYZ как $\chi_{эфф} = \chi c/2 + (\chi_X + \chi_Y + \chi_Z)/6$, причем найдены значения $\chi_{эфф}$: CH_3 2,34; CH_2Cl 2,48; $CHCl_2$ 2,62; CCl_3 2,76; CH_2Br 2,44, $CHBr_2$ 2,55, CBr_3 2,65; CF_3 3,20. При использовании этих значений показано, что для соединений C(XYZ)COX зависимость ν от Σχ линейная. Для XCOY и C(XYZ)COX значения частот удовлетворяют ур-нию $\nu(C=O)$ *см*$^{-1}$ $= 1536{,}5 + 48{,}85(\chi_X + \chi_Y)$ (1). В XCOOR $\nu(C=O)$ практически не зависят от длины цепи R, но меняются при замещении в группе X. При $\chi_{OR} = 1{,}81$ частоты XCOOR также удовлетворяют ур-нию (1). Е. П.

9047. Инфракрасные спектры газообразной и твердой азотистоводородной кислоты и дейтероазотистоводородной кислоты, термодинамические свойства HN_3. Даус, Пиментел (Infrared spectra of gaseous and solid hydrazoic acid and deutero-hydrazoic acid. The thermodynamic properties of HN_3. Dows David A., Pimentel George C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1258—1263 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения в области 400—3500 *см*$^{-1}$ газообразных и твердых HN_3 и DN_3, а также р-ров HN_3 в CCl_4. Дано следующее отнесение основных колебаний в *см*$^{-1}$ (первая цифра HN_3; вторая — DN_3): газ ν_1 3336, 2480; ν_2 2140, 2141; ν_3 1274, 1183; ν_4 1150, 955; ν_5 522, 498; ν_6 672, 638; тверд. I ν_1 3090, 2308, II 3120, 2329; ν_2 I 2162, 2155, II 2169, 2165; ν_3 I 1299, 1230; II 1280, 1229; ν_4 I 1180, 977; II 1182; 958; ν_7 II (266?), (215?) (I к-та, полученная испарением газообразных HN_3 и DN_3 на окошко из NaCl, охлажденное до 80° K, а II — к-та, полученная медленным

нагреванием I от 80° K до 120° K. При 120° K происходит необратимый резкий переход от I к II. Форма II не исчезает ни при медленном охлаждении, ни при нагревании до 170° K, когда начинается возгонка). При растворении HN_3 и DN_3 в CCl_4 не наблюдалось никаких изменений в спектре, обусловленных водородной связью; при переходе от газообразного к твердому состоянию наблюдалось смещение валентных колебаний ν_1 на 216 *см*$^{-1}$ в HN_3 и 151 *см*$^{-1}$ в DN_3. Термодинамич. функции вычислены от 273,16° K до 1500° K. При 273,16° K C_p^0 10,095, $(H^0-H_0^0)/T$ 8,577, $-(F^0-H_0^0)/T$ 47,606 и S^0 56,179 *кал град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$. Е. П.

9048. Инфракрасный спектр SOF_2. О'Лон, Вильсон (Infrared spectrum of SOF_2. O'Loane J. Kenneth, Wilson M. Kent), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1313—1315 (англ.)

Получен ИК-спектр поглощения газообразного SOF_2 в области 240—5000 *см*$^{-1}$. Дано следующее отнесение основных частот в *см*$^{-1}$: ν_1 (a'), симм. вал S—O, 1333; $\nu_2(a')$, симм. вал S—F 808; ν_3 (a') (увеличение всех углов), 530; ν_4 (a'), увеличение угла F—S—F при уменьшении углов O—S—F (410); ν_5 (a''), асимм. вал S—F 748 и ν_6 (a''), деф. пирамиды SOF_2 390. Остальные частоты от 390 до 2652 *см*$^{-1}$ интерпретированы как обертоны и составные тона. На основе модели жесткого ротатора и гармонич. осциллятора вычислены термодинамич. функции от 273,15 до 1500° K для идеального газа при нормальном давлении. При 273,15° K $C_p^0=13{,}04$, $S^0=58{,}58$, $(H^0-H_0^0)/T=9{,}76$ и $-(F^0-H_0^0)/T=48{,}82$ *кал град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$. Е. П.

9049. Спектры комбинационного рассеяния фтористого тионила и фтористого сульфурила. Бендер, Вуд (Raman spectra of thionyl fluoride and sulfuryl fluoride. Bender Paul, Wood James M., Jr), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1316—1317 (англ.)

На основании полученных спектров комб. расс. газообразного и жидкого SO_2F_2 и жидкого SOF_2 дано следующее отнесение частот (в *см*$^{-1}$; в скобках степень деполяризации): SOF_2 393 (0,90) ν_6 (a''), 526 (0,45) ν_3 (a'), 721 (0,80) ν_5 (a''), 801 (0,17) $\nu_2(a')$ и 1308 (0,20) $\nu_1(a')$; SO_2F_2 (первая цифра — газ, вторая — жидкость при −65°; ρ измерялись для жидкости): 388, 389 (0,80) ν_5 (a_2); 543, 547 (0,85) ν_9 (b_2), ν_9 (a_1), ν_7 (b_1); 847, 846 (0,08) ν_2 (a_1), 883, 887 ν_8 (b_2), 1270, 1263 (0,15) ν_1 (a_1); 1502, 1497 (0,8) ν_6 (b_1). Такое отнесение согласуется с отнесением ИК-спектра и поскольку неактивная в ИК-спектре частота колебания ν_5 (a_2) найдена у 388 *см*$^{-1}$. Для SOF_2 частоты симметричных валентных колебаний выше, чем для асимметричных, а для SO_2F_2 наоборот. Частота, соответствующая симметричному деформационному колебанию SF_2, ожидаемая у 300 *см*$^{-1}$, не обнаружена. Е. П.

9050. Инфракрасные спектры жидкого безводного фтористого водорода, жидкой двуокиси серы и растворов фтористый водород—двуокись серы. Мейбери, Гордон, Кац (Infrared spectra of liquid anhydrous hydrogen fluoride, liquid sulfur dioxide, and hydrogen fluoride-sulfur dioxide solutions. Maybury Robert H., Gordon Sheffield, Katz Joseph J.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1277—1281 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения жидкого безводн. HF, жидкой SO_2 и р-ров HF—SO_2 при конц-иях 0,034—3,9*f* HF в области 1—25 μ. Для коэфф. поглощения у 3450 *см*$^{-1}$ было получено значение 77, что свидетельствовало о большей конц-ии полимерных молекул в жидкости по сравнению с газом. Широкая полоса в области 1000—400 *см*$^{-1}$ в газе и жидкости аналогична полосе поглощения воды и связана с межмолекулярным взаимодействием, т. е. HF в отличие от H_2O образует ассоциации не только в жидкости, но и в газе. В спектре жидкой SO_2 от 10 000 до 2450 *см*$^{-1}$ не наблюдается никаких полос поглощения, что делает SO_2 удобным для растворения ряда в-в. Дано отнесение частот $\nu_2(a_1)$ 523; $\nu_1(a_1)$ 1148; $\nu_3(b_1)$ 1338 *см*$^{-1}$. В смесях HF и SO_2 наблюдались две полосы у 4100 и 3760 *см*$^{-1}$. Очевидно, они принадлежат колебаниям молекул низкомолекулярного полимера, а не мономеру, так как они отсутствуют в спектре р-ра NaF в HF. Из экстраполяции коэфф. поглощения к бесконечному разбавлению найдено, что при предположении о наличии в р-ре только двух в-в, HF и $(HF)_n$, *n* равно 2. Приведены спектры поглощения фиброина шелка в р-ре в HF—SO_2. Наблюдались полосы поглощения шелка 1670 и 1550 *см*$^{-1}$, характерные для протеинов и полипептидов. Е. П.

9051. Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния трехфтористого азота. Пейс, Пирс (Infrared and Raman spectra of nitrogen trifluoride. Pace E. L., Pierce Louis), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1248—1250 (англ.)

Получен ИК-спектр поглощения (I) NF_3 в области 400—3000 *см*$^{-1}$ и спектр комб. расс. (II) от 400 до 2000 *см*$^{-1}$. В II наблюдалось только 4 линии, которые интерпретированы как основные колебания. Дана следующая интерпретация основных колебаний для симметрии C_{3v} (*см*$^{-1}$): I 515, II 497 ν_4 (E); I 667, II 642 $\nu_2(A_1)$; I 905, II 907 $\nu_3(E)$; I 1050, II 1031 $\nu_1(A_1)$. Остальные частоты ИК-спектра интерпретированы как обертоны и составные тона. Е. П.

9052. Колебательные спектры SiH_3Br и SiH_2Br_2. Мейо, Опиц, Пик (Vibrational spectra of SiH_3Br and SiH_2Br_2. Mayo Dana W., Opitz Herman E., Peake John S.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1344—1345 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения SiH_3Br (I) и SiH_2Br_2 (II) в области 5000—400 *см*$^{-1}$. Использовалась кювета длиной 10 *см*. Дано следующее отнесение частот в *см*$^{-1}$. I 428 $\nu_3(a_1)$, 629 $\nu_6(e)$, 927 $\nu_2(a_1)$, 946 $\nu_5(e)$, 2200 $\nu_1(a_1)$ и $\nu_4(e)$; II 407 $\nu_3(a_1)$, 471 $\nu_9(b_1)$, 556 $\nu_7(b_1)$, $\nu_5(a_2)$ неактивн.; 843 $\nu_8(b_2)$, 942 $\nu_2(a_1)$, 2200 $\nu_1(a_1)$ и $\nu_6(b_1)$. На основе модели жесткого ротатора и гармонич. осциллятора вычислены термодинамич. функции до 1200° K. Для I при 275° K (*кал град*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$): C_p^0 12,11; S^0 61,75; $(H^0-E_0^0)/T$ 9,21; $-(F^0-E_0^0)/T$ 52,54; II при 298° K соответственно 15,68; 73,92; 11,45; 64.48. Е. П.

9053. Молекулярная структура и колебательные спектры этилцианида. Дункан, Джанз (Molecular structure and vibrational spectra of ethyl cyanide. Duncan Norman E., Janz George J.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 3, 434—440 (англ.)

Получены ИК-спектры газообразного и жидкого и спектры комб. расс. (жидкость) с поляризационными измерениями для C_2H_5CN. Сопоставление опытных данных с расчетом по методу *F*, *G*-матриц при использовании найденных ранее силовых постоянных: для группы CN (Halverson F., Francel R. J., J. Chem. Phys., 1949, 17, 694) и для группы C_2H_5 (Rasmussen R., J. Chem. Phys., 1948, 16, 712) позволило интерпретировать основные частоты следующим образом (симметрия молекулы C_s, частоты в *см*$^{-1}$, указана интенсивность линий комб. расс. в шкале, где интенсивность линии 2949 *см*$^{-1}$ принята за 100 ед., поляризация и отнесение): 226 [15; 1,1, ν_{13}, A', δ(C—C≡N)], 293 (ν_{21}, A'', крут. колебание CH_3), 378 [11; 0,8, ν_{20}, A'', δ(C—C≡N)], 548 [15; 0,2, ν_{12}, A', δ(C—C—C)], 784 [3; 0,8, ν_{19}, A'', δ(CH_2)], 838 [30; 0,1, ν_{11}, A', ν(C—C)], 1010 [23; 0,5, ν_{10}, A', δ(CH_3)], 1078 [19; 0,2, $\nu_9 A'$, ξ(C—C)], 1164

[ν_{18}, A'', δ (CH_3)], 1270 [4; 0,8, ν_{17}, A'', δ (CH_2)], 1322 [ν_8, 7; 0,4, A, δ (CH_2)], 374 [ν_7, 4, п., A, δ (CH_3)], 1436 [16; 0,8, ν_6, A', δ (CH_2)], 1466 [17; 1,0, ν_5, A', ν_{16}, A'', δ (CH_3)], 2251 [67; 0,2, ν_4, A', ν ($C \equiv N$)], 2850 [12; 0,2, ν_{13}, A'', ν (C — H) в CH_2], 2898 [39; 0,2, ν_2, A', (C — H) в CH_3], 2949 [100; 0,2, ν_3, A', ν (C—H) в CH_2], 3001 [39; 0,8, ν_1, A', ν_{14}, A'', ν (C — H) в CH_3]. Из величины частоты крутильного колебания вычислена величина барьера внутреннего вращения при потенциале вида $V = {}^1/_2 V_0 (1 - \cos n\varphi)$, оказавшаяся равной 5200 *кал.* Значительная величина V_0 объясняется полярностью группы $C \equiv N$. В приближении гармонич. осциллятора и жесткого ротатора вычислены величины $(H^0 - H^0_0) / T$; $-(F^0 - H^0_0) / T$, C^0_p, S^0 в интервале 298,16—1000° K через 100°. Для т-ры 298,16° K они соответственно равны (*кал / моль, град*) 11, 814; 55,998; 17,225 и 67,812. Ю. Е.

9054. Инфракрасные спектры некоторых производных 1,4-тиапирона. Тарбелл, Гофман (The infrared spectra of some 1,4-thiapyrone derivatives. Tarbell D. S., Hoffman P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2451—2453 (англ.)

С целью изучения характера карбонильной группы в 1,4-тиапироне (**I**) и его производных получены ИК-спектры **I**, его хлоргидрата (**II**), 1,4-тиапиронкарбоновой-3 к-ты (**III**), ее метилового эфира (**IV**) и амида (**V**) и двуокиси 1,4-тиапирона (**VI**). **I** не имеет полосы поглощения в области 1660 *см*$^{-1}$, характерной для сопряженной карбонильной группы, в то время как для **VI** наблюдаются поглощение в этой области и в области частот сопряженной двойной связи C=C, что связывается с отсутствием неподеленных пар электронов у атома серы в **VI** и их наличием в **I**. В спектре **II** полосы поглощения сдвинуты к более низким частотам по сравнению со спектром **I**, что указывает на дальнейшее уменьшение кратности связи C—O в тиапирилиевом катионе, положительный заряд в котором распределен на атомах серы или углерода кольца. **III**, **IV** и **V** имеют полосы поглощения в области 1680—1720 *см*$^{-1}$, обусловленные наличием карбонильной группы в положении 3. Карбонильная частота в **III** имеет более высокое значение, чем в **IV**, что свидетельствует об отсутствии в **III** межмолекулярных водородных связей (по крайней мере в твердом состоянии) и наличии внутримолекулярной водородной связи, приводящей к увеличению стабилизации кольца и повышению карбонильной частоты. Для получения **IV** к охлажденному р-ру 13,77 *г* метилового эфира тетрагидро-1,4-тиапиронкарбоновой-3 к-ты (**VII**) в 50 *мл* сухого C_6H_6 постепенно добавляют 50 *г* PCl_5. По окончании бурной р-ции кипятят ~1 час, отфильтрованный твердый комплекс промывают сухим C_6H_6, смешивают с 250 *г* льда, добавляют избыток $CaCO_3$ и фильтрат насыщают NaCl. Извлечением хлороформом получают 2,48 *г* **IV**, т. пл. 82—83° (из бзл.-гексан). **III** получают аналогично **IV** из **VII**; выделенный комплекс смешивают со льдом, гидролиз осуществляют кипячением водн. р-ра (2 часа). **III** извлекают хлороформом, т. пл. 185,5—186° (из сп.), **III** (7,4 *мг*) получают также из **IV** (15,2 *мг*) кипячением с 0,5 *мл* 10%-ной H_2SO_4 (2 часа). **I** получают из 100 *мг* **III** кипячением с Cu-бронзой в 1 *мл* хинолина до прекращения выделения CO_2. После охлаждения добавляют 10 *мл* воды, р-р подкисляют HCl и извлекают **I** хлороформом, т. пл. 110—111,5° (из CCl_4). Пропусканием сухого HCl в р-р **I** в C_6H_6 получен **II**, т. пл. 125—135°. Встряхиванием 0,3 *г* **IV** с 3 *мл* конц. NH_4OH получено 0,2 *г* **V**, т. пл. 198—198,5° (из сп.-этилацетата). Для получения метилового эфира 3-нитрозо-тетрагидро-1,4-тиапиронкарбоновой-3 к-ты (**VIII**). 1,38 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды добавляют к р-ру 3 *г* **VII** в 5 *мл* CH_3COOH; выход **VIII** 1,6 *г*, т. пл. 96,5—97,5° (разл.). Щел. гидролиз **VIII** приводит, повидимому, к размыканию кольца. Ю. Ш.

9055. Исследование сопряжения в изомерных тиофенкарбоновых кислотах и тиофенальдегидах с помощью инфракрасных спектров. Гроновиц, Розенберг (Infrared infestigation of the conjugation of the isomeric thiophenecarboxylic acids and thiophenecarboxaldehydes. Gronowitz Salo, Rosenberg Andreas), Arkiv kemi, 1955, **8**, № 1, 23—27 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения 2- и 3-тиофенкарбоновых к-т (**I** и **II**) и 2- и 3-тиофенальдегидов (**III** и **IV**). Установлено, что полоса поглощения группы C=O у **II** расположена при 1690 *см*$^{-1}$, тогда как у **I** она находится при 1679, у **III** — при 1673, а у **IV** — при 1691 *см*$^{-1}$. На основании этих данных авторы заключают, что у 2-замещенных сопряжение заместителя с циклом сильнее, чем у соответствующих 3-изомеров, что позволяет объяснить наблюдаемые отличия в реакционноспособности 2- и 3-замещенных. А. К.

9056. К изучению обычного рвотного камня и тартратосурьмяных комплексов с помощью инфракрасной спектрографии (7—15 μ). Леконт, Жирар (Contribution à l'étude l'émétique ordinaire et des complexes tartroantimonieux par spectrographie infrarouge (7—15 μ). Lecomte Jean. Girard Maurice), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 4, 415—417 (франц.)

Исследовались ИК-спектры $C_4H_4O_7SbK \cdot {}^1/_2H_2O$ (**I**), $C_4H_4O_7SbK$ (**II**), «тартратосурьмяного ангидрида $C_4H_3O_6Sb$» (**III**), сурьмотартрата пиридина (**IV**). Из спектров следует, что в **I** — **IV** отсутствует неионизованная группа C = O (нет полосы 1700 *см*$^{-1}$), но присутствует ионизованный карбоксил (сильные полосы 1350 и 1600 *см*$^{-1}$ и полоса в области 800—900 *см*$^{-1}$). В спектрах **I** и **II** нет существенных различий, из чего авторы делают вывод об отсутствии в **I** конституционно связанной воды. **I** несомненно содержит одну или, возможно, две ионизованных карбоксильных группы. Исследование показывает, что пиридин образует соль типа *A*, а не *B*. Спектр **III** сильно отличается от **I** и **II**. Авторы утверждают, что **III** нельзя считать ангидридом. М. В.

9057. Спектр полиэтилена в близкой инфракрасной области спектра. Росман (Absorption spectrum of polyethylene in the near infrared. Rossmann Kurt), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1355—1356 (англ.)

Получены ИК-спектры образцов полиэтилена толщиной 0,6 и 0,03 *мм* в области 2—15 μ. Авторы дают следующее отнесение частот (в μ): 2,96 вал. OH; 3,48 вал. CH; 6,82, 7,66, 13,70 и 13,88 деф. CH_2 и 7,26, 9,24 и 11,26 деф. CH_3; 5,85 вал. C=O и 8,50 вал. C—O; 6,10 и 6,25 вал. C=C. Появление частот C=O и C—O может быть обусловлено введением кислорода в процессе полимеризации, а частот C=C — неполным удалением молекул этилена. Е. П.

9058. Инфракрасный спектр поглощения пленки дейтерированного поливинилового спирта. Тадокоро, Секи, Нитта (Infrared absorption spectrum of deuterated polyvinyl alcohol film. Tadokoro Hiroyuki, Seki Syûzô, Nitta Isamu), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1351—1352 (англ.)

Приводятся кривые поглощения поливинилового спирта в ИК-области от 2 до 13 μ до и после дейтерирования (Д) в парах D_2O. Степень Д определялась по уменьшению оптич. плотности полосы ν (O — H) у 3300 *см*$^{-1}$ и составляла 77%. При Д не наблюдается появления новых полос вместо полосы OH. Интенсив-

ность полосы 1430 $см^{-1}$ при Д понижается. Полоса 1330 $см^{-1}$ при Д исчезает, но появляется полоса 1380 $см^{-1}$ [δ (CH)], что позволяет отнести полосу 1430 $см^{-1}$ к наложению δ (CH) и δ (OH). Деформационным колебаниям групп CH_2 соответствует полоса 1230 $см^{-1}$. Полоса 1146 $см^{-1}$, сильно зависящая от кристалличности полимера, не изменяется при Д, а полоса 1093 $см^{-1}$ значительно ослабляется [деф. δ (OH)]; картина их изменения аналогична поведению полос 720 и 730 $см^{-1}$ полиэтилена. Полоса 1050 $см^{-1}$ отнесена к ν(C — OD), а 851 $см^{-1}$ к скелетным колебаниям групп CH_2 и остается неизменной при Д. Е. П.

9059. Спектроскопия в близкой инфракрасной области. I. Идентификация с помощью спектроскопии и аналитическое применение. К е й (Near-infrared spectroscopy. I. Spectral identification and analytical applications. K a y e W i l b u r), Spectrochim. acta, 1954, 6, № 4, 257—287 (англ.)

Обзор работ по спектрам поглощения в близкой ИК-области спектра (0,7—3,5 μ) и их аналитич. применениям. Автор исследовал в этой области $CHCl_3$, $CHBr_3$, CH_2Cl_2, CH_2Br_2, C_6H_6, CH_3OH, *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$. Дается полная интерпретация обертонов и составных тонов вплоть до 4 обертона с учетом правил отбора и поправок на ангармоничность. Обсуждаются возможности колич. анализа на обертонах и дана таблица многочисленных характеристич. полос. Указывается чувствительность анализа на содержание H_2O, C_6H_6, спиртов, к-т, аминов и олефинов в углеводородах, спиртах, к-тах и т. п. Точность анализа колеблется от 0,004 до 0,5%. Е. П.

9060. К вопросу о структуре сульфит-иона. З и м о н, В а л ь д м а н (Zur Struktur des Sulfitions. S i m o n A., W a l d m a n n K.), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **204**, № 3/4, 235—244; Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1954/1955, 4, № 3, 359—362 (нем.)

Путем сопоставления спектров комб. расс. водн. р-ра Na_2SO_3 и кристаллич. обезвоженного Na_2SO_3 исследована структура иона SO_3^{2-}. В спектрах р-ра найдены частоты (в $см^{-1}$): 471 (4, ш.), 612 (1, ш), 925 (2, ш.), 966 (7, оч. ш.), в кристалле — их аналоги: 494 (1), 632 (0), 947 (2), 983 (4). Авторы считают, что частота 966 $см^{-1}$ относится к полносимметричному валентному колебанию S — O и наблюдается, по литературным данным, также в ИК-спектрах. Это отвергает плоское строение иона SO_3 (симметрия D_{3h}), для которого эта частота запрещена по правилам отбора, но находится в согласии с пирамидальной (симметрия C_{3v}) структурой. В согласии с этим находится также число частот (4), относимых следующим образом: 612 [$\nu_2 A_1$, деф. δ (π)], 471 [ν_4, *E*, деф. δ (σ)], 925 (ν_2, *E*, вал. S — O). На основе валентно-силовой схемы вычислены силовые постоянные $f_{S-O} = 5{,}49$ и $f_{O-S-O} = 1{,}09 \cdot 10^5$ *дн/см*. Ю. Е.

9061. Частота карбонильной группы в ацетофеноне. Ж о з ь е н, Л а к о м б (La fréquence du groupement carbonyle dans l'acétophénone. J o s i e n M a r i e - L o u i s e, L a s c o m b e J e a n), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 1, 51—52 (франц.)

Исследованы частоты колебаний группы C = O в ацетофеноне в различных р-рителях. Из графика зависимости $(\nu_{пар} - \nu_{р\text{-}р}) / \nu_{пар}$ от $(\varepsilon - 1) / (2\varepsilon + 1)$ видно, что точки соответствуют прямой Кирквуда — Бауера. Отсутствие расщепления частоты C = O у 1685 $см^{-1}$ в жидком состоянии свидетельствует о том, что ассоциаций молекул за счёт групп C = O нет даже в жидкости. Этот вывод подтверждается изменениями в структуре полосы в газе, жидкости и р-рах до 0,01 моля. Е. П.

9062. Колебательно-вращательный спектр N_2O. А м а (Le spectre de vibration-rotation de l'oxyde azoteux. A m a t G.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 7-8-9, 636—638 (франц.)

В работе представлена таблица энергии колебательно-вращательных уровней молекулы N_2O. Колебательно-вращательный спектр N_2O между 2,5—1,5 μ был получен ранее (Grenier-Beson M. L. и др., C. r. Acad. sci., 1952, **235**, 1636). В настоящей работе исследован колебательно-вращательный спектр N_2O в области 2000—4000 $см^{-1}$. Наблюдались полосы N_2O, соответствующие переходу $00^00 \to 30^00$, накладывающиеся на полосы паров воды у 2,7 μ, а также полоса, соответствующая переходу $00^00 \to 04^00$, которая маскируется интенсивной полосой поглощения CO_2 у 4,3 μ. Для наблюдения последней полосы N_2O спектрограф наполнялся кислородом с целью уменьшения конц-ии CO_2. О. Ю.

9063. Вращательная структура полос испускания формальдегида. Ф о р и (Structure de rotation des bandes d'émission de la formaldéhyde. F a u r i s M a r c), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 10, 1074—1076 (франц.)

Видимый спектр испускания HCOH состоит из 8 полос в области 3900—4700 A, образующих три системы: 0, I, II. Автор исследовал этот спектр в разрядной трубке, возбуждая его свечение током высокой частоты. Наблюдалась вращательная структура. Приводятся теоретич. выражения для термов и частот с учетом силы Кориолиса. Вычисленные частоты хорошо согласуются с опытом. М. В.

9064. Расширение, вызванное центробежной силой в уровнях компонент, раздвоенных благодаря удвоению типа *l*. Н и л е е н (Elargissement dû à la force centrifuge dans des niveaux composants séparés par un dédoublement du type *l*. N i e l s e n H a r a l d H.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 7-8-9, 601—603 (франц).

В четвертом приближении теории возмущений решается задача о влиянии центробежной силы на расстояние Δν между уровнями, вызванными *l*-удвоением в многоатомных линейных молекулах. Результаты расчета применены к HCN и DCN. $\Delta\nu = q(J+1)J$, где *J* — вращательное квантовое число, $q = q_0[1 + \delta J \times (J+1)](v_t + 1)$, где v_t — колебательное квантовое число для параллельных колебаний; $q_0 = B_e(B_e / \omega_l) \times [1 + 4\Sigma_s (\zeta_{tst}^{(x)})^2 \omega_l^2 / (\omega_s^2 - \omega_l^2)]$, где B_e — вращательная постоянная, ω_t, ω_l — параллельные и перпендикулярные частоты, ζ — факторы кориолисовой связи. Для HCN при $v=1$, $J=10$ расчет дает (в *Мгц*) $(\Delta J / \Delta q)_{J=10} = -0{,}065$, опыт — 0,055, для DCN — 0,053, опыт —0,050. М. В.

9065. Центробежное растяжение в молекулах — асимметричных волчках. III. H_2O, D_2O и HDO. П о з н е р, С т р а н д б е р г (Centrifugal distortion in asymmetric top molecules. III. H_2O, D_2O, and HDO. P o s e n e r D. W., S t r a n d b e r g M. W. P.), Phys. Rev., 1954, 95, № 2, 374—384; исправление опечаток, Phys. Rev., 1954, 96, № 6, 1714 (англ.)

Более подробное изложение предыдущей работы (РЖХим, 1955, 1707). Приводится теоретич. расчет вращательных уровней и вероятностей перехода между ними во втором приближении теории возмущений с учетом центробежного растяжения. Исходя из эксперим. значений частот нормальных колебаний и структурных параметров молекулы, определены вращательные постоянные и постоянные центробежного растяжения. М. В.

9066. Резонанс Ферми в микроволновом спектре линейных молекул типа XYZ. Л о у (Fermi resonance in the microwave spectrum of linear XYZ molecu-

les. Low W.), Phys. Rev., 1955, 97, № 6, 1664—1667 (англ.)

Обнаруженное расхождение в значениях вращательных постоянных α_i в различных колебательных состояниях OCS (I) [Shulman R. C., Townes C. H., Phys Rev., 1949, 75, 1318 (A)], OCSe (II) и JCN (III) может объясняться возмущением близких вращательных состояний одинаковой симметрии, т. е. резонансом Ферми между уровнями $(v_1, v_2^{l|l|}, v_3)$ и $(v_1 - 1, v_2 + 2^{|l|}, v_3)$. Применяя теорию возмущения первого порядка (Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, 1949), автор получает из спектроскопических данных: для I энергия взаимодействия $W_{12} = 43{,}6$ *см*$^{-1}$ (45,8 *см*$^{-1}$), $\alpha_1 = 20{,}5$ *Мгц*, $\alpha_2 = -10{,}59$ *Мгц*; для II $W_{12} = 45$ *см*$^{-1}$, $\alpha_1 = 14{,}0$ *Мгц*, $\alpha_2 = -6{,}88$ *Мгц*; для III $W_{12} = 3$ *см*$^{-1}$, $\alpha_1 = 9{,}33$ *Мгц*, $\alpha_2 = -6{,}88$ *Мгц*. Т. Б.

9067. Метиловый спирт. I. Микроволновый спектр. Венкатесварлу, Эдуардс, Горди (Methyl alcohol. I. Microwave spectrum. Venkateswarlu Putcha, Edwards Howard D., Gordy Walter), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1195—1199 (англ.)

С помощью спектрографа со штарковской модуляцией измерены в диапазоне 36—48 *кМгц* частоты перехода $J = 0 \rightarrow 1$, $K = 0 \rightarrow 0$ в $C^{12}H_3O^{16}H$, $C^{13}H_3O^{16}H$ (I), $C^{12}H_3O^{16}D$ (II), $C^{13}H_3O^{16}D$, $C^{12}D_3O^{15}H$ (III), $C^{12}D_3O^{16}D$ (IV) в основном и первых двух возбужденных состояниях крутильных колебаний ($n = 0, 1, 2$). Все наблюдаемые линии оказались дублетами $\Delta\nu = 4 - 15$ *Мгц* (кроме линии IV, в которой обнаружено лишь дублетное расщепление штарковских компонент при напряжении > 300 *в*), что соответствует теоретич. предсказаниям: уровни энергии CH_3OH характеризуются квантовым числом $\tau = 1, 2$ и 3, причем при $K = 0$ уровни $\tau = 2$ и $\tau = 3$ совпадают, переход соответствует $\Delta\tau = 0$. Спектры I, II, III исследованы также в диапазоне до 17 *кМгц*. Т. Б.

9068. Метиловый спирт. II. Структура молекулы. Венкатесварлу, Горди (Methyl alcohol. II. Molecular structure. Venkateswarlu Putcha, Gordy Walter), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1200—1202 (англ.)

По эксперим. данным для перехода $J = 0 \rightarrow 1$ в шести изотопных молекулах метилового спирта (I) (см. реф. 9067) определены моменты инерции и структура I. Расчет производился по предложенной ранее ф-ле (РЖХим, 1955, 7021): $\nu = (h/8\pi^2)[(1/I_C + I_{A_1}/(I_B I_{A_1} - D^2)) + \varepsilon$, где I_C и I_B — моменты инерции относительно осей, перпендикулярных оси симметрии метильной группы. При этом авторы пренебрегали одновременно произведением инерции в плоскости COH и вкладом недиагональных матричных элементов гамильтониана, так как оба эти члена примерно одинаковы по величине и противоположны по знаку: первый уменьшает ν, второй увеличивает. Обусловленная таким пренебрежением ошибка не превышает ошибки, связанной с нулевыми колебаниями, различными для различных изотопных молекул I. Найдено: $d_{OH} = 0{,}956 \pm 0{,}015$ A; $d_{CO} = 1{,}427 \pm 0{,}007$A; $d_{CH} = 1{,}096 \pm 0{,}10$A; $\angle HCH = 109°2' \pm 45'$; $\angle COH = 108°52' \pm 2°$, расстояние атома кислорода от оси симметрии группы CH_3 $0{,}083 \pm 0{,}005$A. Полученное значение $\angle COH$ на 4,5° больше угла в H_2O, что свидетельствует о том, что симметрично расположенные атомы водорода образуют связь несколько иного типа, чем более тяжелые элементы. Структура группы CH_3 оказалась такой же, как и в других исследованных молекулах. Т. Б.

9069. Микроволновый спектр пропиолового альдегида. Хау, Голдстейн (Microwave spectrum of propiolic aldehyde. Howe John A., Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1223—1225 (англ.)

Измерен микроволновый спектр $HC \equiv C - CHO$ (I) в диапазоне 18—37 *кМгц*. Обнаружено ~ 20 линий переходов $J = 1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 4$ в основном и первых двух возбужденных колебательных состояниях. Найдены соответственно следующие значения вращательных постоянных: $b = 4826{,}31 \pm 0{,}03$; $4848{,}84 \pm 0{,}04$; $4834{,}39 \pm 0{,}04$ *Мгц*; $c = 4499{,}75 \pm 0{,}03$; $4512{,}41 \pm 0{,}04$; $4515{,}52 \mp 0{,}04$ *Мгц*; $\delta = 0{,}00594 \pm 0{,}0003$; $0{,}00617 \pm 0{,}0005$; $0{,}00583 \pm 0{,}0005$. Указанные значения для основного состояния согласуются с вычисленными, исходя из плоской модели и параметров молекулы I: $H_1C_1 = 1{,}06$A; $C_1C_2 = 1{,}204$A; $C_2C_3 = 1{,}46$A; $C_3H_2 = 1{,}08$A; $C_3O = 1{,}21$A; $\angle C_2C_3H_2 = 120°$; $\angle C_2C_3O = 123°$. По интенсивностям переходов в различных колебательных состояниях, измеренным при 23,5 и —76°, получены приближенные значения колебательных частот 150 и 230 *см*$^{-1}$. Исследование эффекта Штарка на переходах $2_{02} \rightarrow 3_{03}$ и $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ позволило определить дипольный момент μ путем измерения $\Delta\nu / E^2$ и расчета по ранее опубликованному методу (Golden S., Wilson E. B., Jr, J. Chem. Phys., 1948, 16, 669). Найдено: $\mu_a = 2{,}39 \pm 0{,}04D$; $\mu_b = 0{,}60 \pm 0{,}10D$; $\mu = 2{,}46 \pm 0{,}04D$. Пониженное значение момента по сравнению с насыщ. альдегидами объясняется тем, что сверхсопряжение в I ослаблено. Т. Б.

9070. Микроволновые спектры частично дейтерированных метильных производных. Часть 1. Метилцианид и метилацетилен. Томас, Шеррард, Шеридан (The microwave spectra of some partially deuterated methyl derivatives. Part 1. Methyl cyanide and methyl acetylene. Thomas L. F., Sherrard E. I., Sheridan J.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 5, 619—625 (англ.)

Исследованы спектры частично дейтерированного метилцианида (I) и метилацетилена (II) в диапазоне 16—49 *кМгц* и идентифицирован ряд линий переходов $J = 0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$. Полученные значения вращательных постоянных приведены в табл. Постоянные

Молекула	B_0, *Мгц*	C_0, *Мгц*	D_J, *кгц*	D_{JK}, *Мгц*
H_2DCCN	$8759{,}18 \pm 0{,}05$	$8608{,}51 \pm 0{,}05$	(2)	$0{,}1_8$
HD_2CCN	$8320{,}06 \pm 0{,}05$	$8164{,}43 \pm 0{,}05$	(2)	$0{,}1_8$
H_2DCCCH	$8155{,}67 \pm 0{,}1$	$8025{,}46 \pm 0{,}1$	~ 3	0,13
HD_2CCCH	$7765{,}73 \pm 0{,}1$	$7630{,}99 \pm 0{,}1$	~ 2	0,13
D_3CCCH	$7355{,}75 \pm 0{,}05$	—	~ 2	$0{,}10_2$
H_3CCCD	$7788{,}16 \pm 0{,}05$	—	~ 2	$0{,}14_3$
H_2DCCCD	$7440{,}77 \pm 0{,}1$	$7331{,}96 \pm 0{,}1$	~ 1	0,12
HD_2CCCD	$7095{,}09 \pm 0{,}1$	$6982{,}56 \pm 0{,}1$	< 4	0,11
D_3CCCD	$6734{,}32 \pm 0{,}05$	—	~ 2	$0{,}09_8$

квадрупольного взаимодействия ($eq\,Q$) N^{14} в H_2DCCN и HD_2CCN равны $-4{,}2$. Используя также спектроскопич. данные для шести изотопных молекул I — симметричных волчков (Gordy и др., Phys. Rev., 1950, 79, 54; Coles и др., Phys. Rev., 1950, 79, 224) и четырех молекул II (Trambarulo, Gordy, J. Chem. Phys., 1950, 18, 1613), пренебрегая изменением нулевой энергии у изотопных молекул и полагая, что межатомные расстояния и углы в молекуле не изменяются при переходе от симметричного волчка к асимметричному, авторы получают следующие значения, удовлетворяющие всем эксперим. данным (точность 0,001A и 1′): для I $d_{CH} = 1{,}112$;

$d_{CD} = 1{,}107$; $d_{CC} = 1{,}458$; $d_{CN} = 1{,}157$; $\angle HCH = 109°16'$ ($\angle HCC = 109°40'$); $\angle DCD = 109°21'$ ($\angle DCC = 109°35'$); для II: d_{CH} (метил) $= 1{,}112$; d_{CD} (метил) $= 1{,}108$; $d_{CC} = 1{,}458$; $d_{C\equiv C} = 1{,}207$; d_{CH} (ацетилен)$=1{,}060$; d_{CD} (ацетилен) $= 1{,}058$; $\angle HCH = 108°25'$ ($\angle HCC = 110°30'$); $\angle DCD = 108°32'$ ($\angle DCC = 110°23'$). Разброс в полученном значении $\angle HCH$ в I, II и CH_3Cl (III) не может полностью объясниться различной энергией нулевых колебаний. Это, а также небольшое различие в длине связи C—H метильной группы в этих соединениях может быть объяснено сверхсопряжением, которое наиболее сильно выражено у II и отсутствует у III. Т. Б.

9071. Доказательство скрещенной конфигурации хлористого этила. Уагнер, Дейли (Proof of the staggered configuration of ethyl chloride. Wagner R. S., Dailey B. P.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1355 (англ.).

С целью определения конфигурации хлористого этила исследован микроволновой спектр CH_2D — CH_2Cl (I). При действии DCl на этилен получаются молекулы I двух типов: в одних атом D лежит в плоскости симметрии молекулы (транс-положение), в других — в одном из двух положений вне плоскости симметрии (цис-положение). Авторы рассчитали моменты инерции *транс*-молекул I для скрещенной конфигурации, соответствующей симметрии этана D_{3d} и конфигурации, соответствующей симметрии этана D_{3h}. Теоретич. значения вращательных констант для скрещенной конфигурации близки к найденным авторами из микроволнового спектра. В то же время значения для конфигурации, соответствующей симметрии этана D_{3h}, значительно отличаются от эксперим. Это доказывает, что молекулы I, а следовательно, и обычного C_2H_5Cl имеют скрещенную конфигурацию. О. П.

9072. Измерение спина и гиромагнитного отношения C^{13} путем устранения спин-спинового расщепления. Ройден (Measurement of the spin and gyromagnetic ratio of C^{13} by the collapse of spin-spin splitting. Royden Virginia), Phys. Rev., 1954, 96, № 2, 543—544 (англ.)

Наблюдался протонный спектр CH_3J (I), обогащенного 51% C^{13}, при 30 *Мгц*. Обнаружено 3 линии: средняя, обусловленная протонами, связанными с C^{12}, и 2 линии со сдвигом на 11 *мгс* в обе стороны от центральной, обусловленные протонами, связанными с C^{13}. Расщепление вызвано спин-спиновым взаимодействием C^{13} и H^1 и дает для спина C^{13} значение $^1/_2$. При одновременном возбуждении ядра C^{13} его резонансной частотой 7,544 *Мгц* боковые линии сходятся к центральной и совпадают с ней; при этом амплитуда ее удваивается, а ширина уменьшается. Сравнение частот резонанса C^{13} и H^1 в молекуле I дает: $\nu(C^{13}) / \nu(H^1) = 0{,}2514431 \pm 0{,}0000005$. Т. Б.

9073. Влияние возмущающего радиочастотного поля на связь спинов ядер. Блум, Шулери (Effects of perturbing radiofrequency fields on nuclear spin coupling. Bloom Arnold L., Shoolery James N.), Phys. Rev., 1955, 97, № 5, 1261—1265 (англ.)

Если молекулы, находящиеся в жидкости, содержат несколько магнитных ядер с различными гиромагнитными отношениями γ_i, то линии магнитного резонанса, наблюдаемые обычно для определенных ядер, расщепляются в мультиплеты. Наблюдаемое расщепление объясняется наличием взаимодействия между магнитными ядрами типа $I_1 \cdot I_2$ (I — спин ядра). Оно имеет место, пока амплитуда радиочастотного поля недостаточно велика, чтобы нарушить связь $I_1 \cdot I_2$. В сильном переменном поле H_2 с частотой, близкой к $\omega_2 = \gamma_2 H_0$ (H_0 — постоянное поле), вращающемся вокруг H_0, связь $I_1 \cdot I_2$ полностью нарушается, и соответственно упрощается спектр. Однако в промежуточных полях часто наблюдается более сложный спектр линий, чем без возмущающего поля H_2. Работа содержит теоретич. объяснение этих фактов для простейшего случая двух магнитных ядер, а также опытную проверку выводов теории для этого случая. Спиновый гамильтониан системы двух ядер в магнитном поле с учетом спин-спинового взаимодействия имеет вид: $H = -\hbar\,[\gamma_1 (I_1 \cdot H) + \gamma_2 (I_2 \cdot H) + J\,(I_1 \cdot I_2)]$. Для данных опытов поле H включает постоянное поле H_0, возмущающее поле H_2, и поле H_1 с частотой $\omega_1 = \gamma_1 H_0$. Величина поля H_1 мала по сравнению с H_0 и H_1. Уровни энергии ядер просто определяются, если использовать метод вращающейся системы координат (РЖХим, 1955, 9042). Во вращающейся вместе с H_2 системе координат поле H_2 не зависит от времени. Тогда уровни энергии системы ядер в эффективном постоянном поле определяются нелинейной функцией квантовых чисел m_1 и m_2 спинов ядер 1 и 2. В отсутствие поля H_2 спин-спиновый мультиплет содержит $(2I_2 + 1)$ линий. При наложении поля H_2 спектр может усложниться. Это объясняется тем, что в этом случае правила отбора $\Delta m_2 = 0$ и $\Delta m_1 = \pm 1$ уже не будут точно выполняться. Для простого случая двух ядер со спином $^1/_2$ вычислены энергии переходов, а также вероятности переходов. Показано, что в отсутствие H_2 должны наблюдаться 2 линии; при появлении и дальнейшем увеличении поля H_2 интенсивность этих линий должна уменьшаться, но появляется линия частоты $\gamma_1 H_0$ с возрастающей интенсивностью; эта линия расположена посередине дублета. При больших H_2 первичный дублет исчезает; остается линия, обязанная поглощению ядер 2. Опыт подтверждает этот вывод. Изучался мультиплетный спектр ядер F^{19} в водн. р-ре $NaPO_3F$, обязанный спин-спиновому взаимодействию ядер F^{19} и P^{31}. Когда амплитуда H_2 возрастает, а частота $\omega_2 = \gamma_2 H_0$, первичный дублет слабеет, посередине возникает новая линия. В другом ряде опытов амплитуда $H_2 = 0{,}464$ *э* оставалась постоянной, но изменялась частота ω_2; поведение наблюденного спектра объясняется теорией. Сравниваются наблюденные и вычисленные интенсивности линий; в пределах ошибок опыта они согласуются между собой. К. В.

9074. О времени T_2 ядерного магнитного резонанса в жидкостях. Эйан (Le temps T_2 en résonance magnétique nucléaire dans les liquides. Ayant Yves), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 23, 2230—2232 (франц.)

В предыдущей работе (РЖХим, 1953, 1356) автор вычислил время релаксации T_2' методом возмущений второго порядка (время T_2' определяется соотношением $1/T_2 = 1/T_2' + {}^1/_2\,T_1$ (1), где T_1 — время спин-решеточной релаксации, а $1/T_2$ — наблюдаемая ширина линии. При этом предполагалось, что форма линии чисто лоренцова. В настоящей статье автор применяет метод «квантовой функции корреляции» к вычислению T_2. Расчеты ограничены случаем, когда спин равен $^1/_2$. Для случая $\tau_c \omega_0 \ll 1$ (τ_c — время корреляции, ω_0 — частота осциллирующего магнитного поля) получается $1/T_2 = (^{15}/_2)\,\pi\gamma^4\hbar^2 X_0(0)$, $T_2 = 0{,}6\,T_1$, где γ — гиромагнитное отношение, $\hbar$ — постоянная Планка, $X_0(\omega)$ — спектральная плотность величины $x_0 = r^{-3} P_2(\cos\vartheta)$, определяемая так, чтобы $\int_{-\infty}^{+\infty} X_0(\omega)\,d\omega = \overline{x_0^2}$, r — вектор, соединяющий два ядра, $P_2(\cos\vartheta)$ — сферич. функция. В случае $T_2 \gg \tau_c \gg 1/\omega_0$ (когда $T_2 \simeq T_2' \ll T_1$) получается $1/T_2 = (^9/_4)\,\pi\gamma^4\hbar^2 X_0(0)$. Совпадение величин T_2' в настоящей и предыдущей работе означает,

что форма линии действительно лоренцова. Несовпадение величин T_2 указывает на то, что соотношение (1)— приближенное. Для спина $> ^1/_2$ вычисления усложняются, и вероятно, форма линии перестает быть чисто лоренцовой. Л. Ш.

9075. Момент связи Si — F. Мак-Кии (The Si — F bond moment. McKean D. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2660—2661 (англ.)

Обсуждается вопрос о моменте связи Si — F в SiF_4. Автор возражает против выбора значения 2, 3 *D* из двух альтернативных значений 2,3 *D* и 3,3 *D*, полученных ранее из интенсивностей ИК-полос поглощения (РЖХим, 1955, 51259). Второе значение 3,3 *D* больше согласуется с ходом значений μ, а также произведений разностей электроотрицательностей атомов, образующих связь, Δ на длину связи z_0 в ряду фторидов B, C, Si и S. Отмечается также ошибочность общепринятого отождествления статич. момента связи с динамич., полученным из интенсивностей колебательных полос в ИК-спектрах. Показано, что для некоторых колебаний (деф. кол. в SiF_4) в процессе колебания меняется гибридизация связей, что приводит к увеличению динамич. момента связи. В. А.

9076. Исправление к статье: «Диэлектрические измерения в полярных смесях. Сообщение 2. Диэлектрическая поляризация растворов». Гёйман, Гюнтхард (Errata. Gäumann T., Günthard Hs. H.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 380 (нем.)

Авторы указывают, что выведенное ими выражение (РЖХим, 955, 7032) для электрич. момента единицы объема **P** должно быть заменено на $\mathbf{P} = \mathbf{E} \cdot \Sigma N_k [\alpha_k + \mu_k'^2 / 3kT (1 - \alpha_k f_k)] (1 / (1 - \alpha_k f_k) \cdot \Pi^1_{i>k} 3\varepsilon_i / (\varepsilon_{i-1} + 2\varepsilon_i)$. Указан также ряд других опечаток в ф-лах, приведенных в работе. М. Д.

9077. Магнитная восприимчивость метиленовой группы в алифатических спиртах, измеренная при помощи аппаратуры высокой точности. Сакконы, Чини (La suscettività magnetica del gruppo metilene negli alcooli alifatici misurata con un'apparecchiatura di alta precisione. Sacconi Luigi, Cini Renato), Atti. Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1954, **16**, № 2, 237—243 (итал.)

Для определения аддитивного инкремента диамагнитной восприимчивости группы $> CH_2$ измерены с высокой степенью точности магнитные восприимчивости тщательно очищенных алифатич. спиртов. В качестве измерительного устройства были применены торзионные весы. Отсчетное устройство позволяло определять угол поворота коромысла весов на угол до 1/20 000 градуса. Весы были помещены в термостат; все манипуляции, а также отсчет показаний производились дистанционно. Найдены значения ($-\chi_M \cdot 10^6$): метиловый спирт 21,600, этиловый 33,552; *н*-пропиловый 45,176; изопропиловый 45,794, *н*-бутиловый 56,536; изобутиловый 57,704; *втор*-бутиловый 57,683. По ф-ле $\chi_M = n\chi_{CH_2} + b$ ($n = 1,2,3\ldots$) для нормальных спиртов найдено $\chi_{CH_2} = -11,63 \cdot 10^{-6}$, $b = 10,10 \cdot 10^{-6}$. А. М.

9078. Диамагнетизм серы в некоторых органических соединениях. Фава, Иличето (Diamagnetismo dello zolfo in alcuni composti organici. Fava Antonino, Iliceto Antonio), Ricerca scient., 1954, **24**, № 8, 1652—1653 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Доля диамагнитной восприимчивости, вносимая в молекулы органич. в-в атомом серы определялась путем сравнения молекулярной диамагнитной восприимчивости серусодержащих молекул с восприимчивостью аналогов, не содержащих серы. Приводятся значения χ_M для следующих групп в-в: *н*-октан — *н*-октилмеркаптан — *н*-бутилсульфид; *н*-гексан — *н*-пропилсульфид; *н*-бутилцианид — *н*-бутилсульфоцианид; этилцианид — этилсульфоцианид — этилизосульфоцианид; бензнитрил — фенилбензцианид — фенилизосульфоцианид; бензол — тиофенол; толуол — метилфенилсульфид; этилбензол — фенилэтилсульфид; *м*-дитолил — *м*-толилсульфид, H_2S, H_2, O-этиловый эфир и S-этиловый эфир тиоуксусной к-ты, этилдитиоацетат. Отмечается, что в ряду в-в со строением H—S—H, R—S—H, R — S — R, Ar — S — H, Ar — S — R, Ar — S — Ar (R — алифатический радикал, Ar — ароматическое кольцо) конститутивная постоянная для атома серы убывает, принимая соответственно значения 21,5; 18,4; 17,3; 1,60; 15,7; 14,5. Большое понижение при переходе к ароматич. соединениям объясняется сопряжением атома S с кольцом. А. М.

9079. Магнетооптическое исследование тетраалкилгерманов. Лесбр, Мазеролль, Фойгт (Étude magnétooptique des tétra-alcoylgermanes. Lesbre Michel, Mazerolles Pierre, Voigt Daniel), C. r. Acad. Sci., 1955, **240**, № 6, 622—624 (франц.)

Для тетра-*н*-алкилгерманов, синтезированных по р-ции $GeCl_4 + 4RMgX \rightarrow GeR_4 + 2MgCl_2 + 2MgX_2$, определены плотность, постоянная Верде при $\lambda = 0,578\ \mu$, удельное магнитное вращение, молекулярное вращение (R_M), коэфф. преломления, молекулярная вращательная способность и дисперсия вращения. Найдены значения R_M (10^{-2} мин) $Ge(CH_3)_4$ 267,6; $Ge(C_2H_5)_4$ 329,3; $Ge(C_3H_7)_4$ 455,5; $Ge(C_4H_9)_4$ 552,6; $Ge(C_5H_{11})_4$ 653,2; $Ge(C_6H_{13})_4$ 752,7; $Ge(C_7H_{15})_4$ 853,1; $Ge(C_8H_{17})_4$ 953,2. Аддитивность имеет место, начиная с бутильного производного. Из этих данных определены конститутивные слагаемые молекулярного вращения: $R_{Ge} = 122 \cdot 10^{-2}$ мин, $R_{Ge-C} = 40 \cdot 10^{-2}$ мин. А. М.

9080. Магнетооптическое исследование алкилстаннанов. Фойгт, Лесбр, Галле (Étude magnétooptique des alcoylstannanes. Voigt Daniel, Lesbre Michel, Gallais Fernand), C. r. Acad. Sci., 1954, **239**, № 22, 1485—1487 (франц.)

Для тетра-*н*-алкилстаннанов определены плотность, постоянная Верде при $\lambda = 0,578\ \mu$, удельное магнитное вращение (*R*), молекулярное вращение (R_M), коэфф. преломления *n* и молекулярная вращательная способность $\Omega = R_M / [9n(n^2 + 2)]$. Найдены значения R_M (10^{-2} мин.) для $Sn(CH_3)_4$ 376,5; $Sn(C_2H_5)_4$ 418,8; $Sn(C_3H_7)_4$ 551,8; $Sn(C_4H_9)_4$ 648,2; $Sn(C_5H_{11})_4$ 757,2; $Sn(C_6H_{13})_4$ 855,2; $Sn(C_7H_{15})_4$ 954,7; $Sn(C_8H_{17})_4$ 1057,0. Приблизительная аддитивность имеет место, начиная с бутильного производного. Из этих данных найдены аддитивные слагаемые молекулярного вращения (10^{-2} мин.), равные соответственно $R_{Sn-C} = 262 \pm 1$ и $R_{Sn} = (225 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ мин. А. М.

9081. Магнитное вращение гомологов этилена. Мальман, Зунер, Гранж (Rotativités des homologues supérieurs de l'éthylène. Mallemann René de, Suhner François, Grange Jean), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 5, 379—381 (франц.)

Исследована зависимость константы Верде *R* и молекулярного вращения R_M ряда гомологов этилена в газообразном состоянии от давления *p*. С увеличением *p* постоянная Верде несколько увеличивается, в то время как молекулярное вращение практически остается неизменным. Ниже приводятся значения *R* (в μмин.) и молекулярного вращения (в μ*радианах*) для наивысших осуществленных значений *p* (в *мм* рт. ст.): пропен

3546 45,3; 268; бутен-1 1374 56,4; 339; бутадиен-1-3 1403 74,5; 464; пропен-1 1185 65,6; 378; изопрен 1080 82,7; 488. А. М.

9082. Теория взаимодействия заторможенного внутреннего вращения с общими вращениями. I. Симметричные ротаторы: метилсилан. Кайвелсон (Theory of the interaction of hindered internal rotation with over-all rotations. I. Symmetric rotors: Methyl silane. Kivelson Daniel), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 10, 1733—1739 (англ.)

Как показывает исследование микроволнового спектра CH_3SiH_3 и других молекул сходного строения, вращательные линии в них имеют ряд интенсивных спутников, что объясняется различием вращательных постоянных на различных уровнях крутильных колебаний и дополнительным расщеплением уровней вследствие центробежного искажения и туннельного эффекта. Предлагается приближенная теория взаимодействия вращений симметричного волчка как целого с заторможенным внутренним вращением. В первом приближении крутильное колебание отделяется от остальных колебаний (что, как показывает автор, несправедливо для молекул, в которых ни одна из групп не является симметричным волчком). Рассматривается зависимость гамильтониана от угла внутреннего вращения θ и определяется влияние крутильного колебания и остальных колебаний на вращательные уровни. Для частот переходов $\Delta K = 0$, $\Delta J = 1$ автор находит выражение $\nu = 2J\,[B_v + F_v\,(m\,|\,1 - \cos 3\theta\,|\,m) + G_v\,(m\,|\,\Pi_z^2\,|\,m) + L_v K\,(m\,|\,\Pi_z\,|\,m)]$, где B_v, F_v, G_v, L_v — константы, не зависящие от квантовых чисел, m — квантовые числа, обозначающие собственные функции гамильтониана, Π_z — оператор внутреннего углового момента. Матричные элементы, содержащие m, выражаются через величину $\alpha = (C\,/\,C_1C_2)\,V_0/4$, где C, C_1 C_2 — вращательные постоянные для молекулы в целом, ее первой и второй части, V_0 — потенциальный барьер. Теория применена для переходов $J = 0 \rightarrow 1$ в CH_3SiH_3 и CH_3SiD_3. Параметры B_v, F_v, G_v, α определялись из опыта и с их помощью вычислялись частоты в микроволновых спектрах в хорошем согласии с опытом. При косинусоидальном потенциале V_0 пропорционально α и равно 558 ± 17 *см*$^{-1}$. Вращательные постоянные (в *Мгц*) в основном крутильном состоянии для CH_3SiH_3 10985,79, для CH_3SiD_3 9636,50, $F_v = -65{,}322$, $G_v = -0{,}8824$ *Мгц* (для CH_3SiH_3). Первый крутильный уровень лежит при 183 *см*$^{-1}$. М. В.

9083. Поворотные изомеры диметилоксалата. Миядзава (蓚酸ジメチルの廻轉異性體・宮沢辰雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 540—544 (япон.)

Исследованы ИК-спектры диметилового эфира щавелевой к-ты (I) в кристаллич., жидком и газообразном состояниях, а также в р-рах с целью изучения поворотной изомерии в I. В газе ИК-спектр исследован в области 650—1900 *см*$^{-1}$, в жидкости и кристалле — в области 500—1900 *см*$^{-1}$. В жидком и газообразном состояниях число линий значительно больше, чем в кристаллич., что указывает на наличие в жидкости и газе двух (*цис* и *транс*), а в кристалле одного (*транс*), поворотного изомера. Отношения интенсивностей полос 1776 и 1752 *см*$^{-1}$, а также 958 и 924 *см*$^{-1}$ (первая полоса в каждой паре исчезает при кристаллизации) увеличиваются с ростом диэлектрич. проницаемости р-рителя, что подтверждает сделанный выше вывод, так как *цис*-изомер обладает большим дипольным моментом. Так как данные по диффракции электронов в газообразных $CH_3 - CO - CO - CH_3$, $H - CO - O - CH_3$ и $CO - CO - O - CH_3$ указывают на существование в них только *транс*-изомера, вращение вокруг связи $O - CO$ в I не должно приводить к поворотной изомерии, так что последняя связана с вращением вокруг связи $CO - CO$. Для определения разности энергии $\Delta E = E_{цис} - E_{транс}$ измерена температурная зависимость относительной интенсивности полос поглощения 1145, 1202, и 1314 *см*$^{-1}$ в газообразном состоянии и полос 958 и 930 *см*$^{-1}$ в жидком состоянии (полосы 1145, 1314 и 958 *см*$^{-1}$ соответствуют *цис*-, а полосы 1202 и 930 *см*$^{-1}$ — *транс*-изомеру). В газе $\Delta E = 470 \pm 70$ *кал/моль*, в жидкости $\Delta E = -80 \pm 90$ *кал/моль*. Различие ΔE в газе и жидкости автор объясняет стабилизацией *цис*-изомера, имеющего больший дипольный момент, из-за взаимодействия с р-рителем. Обсуждается природа тормозящего потенциала в молекуле **I**; делается вывод, что ΔE объясняется электростатич. взаимодействием радикалов — $COOCH_3$ и сопряжением двойных связей. О. П.

9084. Доказательство заторможенности вращения в амидах при помощи ядерного магнитного резонанса. Филлипс (Restricted rotation in amides as evidenced by nuclear magnetic resonance. Phillips W. D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1363—1364 (англ.)

С целью доказательства заторможенности вращения вокруг связи $C - N$ в амидах исследованы спектры протонного магнитного резонанса N,N-диметиламидов. В N,N-диметилформамиде при 30 и 40 *Мгц* наблюдался пик при +90 *гц*, принадлежащий водороду, связанному с углеродным атомом карбонильной группы, и два пика при —60 и —66 *гц*, обусловленные протонным резонансом метильных групп. Расстояние между последними двумя пиками в спектре при 40 *Мгц* в 4/3 раза больше, чем при 30 *Мгц*. На этом основании расщепление отнесено за счет хим. сдвига. Аналогичное расщепление пиков на 6 *гц* при 30 *Мгц* наблюдалось и в N,N-диметилацетамиде. Если бы вращение вокруг связи $C - N$ было свободным, то обе метильных группы находились бы в среднем в одинаковом электронном окружении и расщепление не имело бы места. Наличие расщепления указывает поэтому на то, что вращение вокруг связи C—N заторможено, так как в этом случае метильные группы находятся в различном электронном окружении. С точки зрения теории молекулярных орбит заторможенность вращения вокруг связи C—N объясняется перекрыванием *p*-орбит углерода и азота. Из величины расщепления резонансных линий следует, что скорость вращения вокруг связи C—N не превышает $6(2\pi) = 38$ сек.$^{-1}$, так что потенциальные барьеры, препятствующие вращению, весьма высоки. В N-метилформамиде и N-метилацетамиде наблюдается только по одной линии протонного резонанса метильной группы, что указывает на существование в этих молекулах только одного из двух возможных поворотных изомеров. О. П.

9085. Барьеры крутильных колебаний в молекулах $C_2H_mF_nCl_{6-m-n}$. Лафт (Torsional barriers in molecules $C_2H_mF_nCl_{6-m-n}$ Luft N. W.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 1, 92—93 (англ.)

Автор считает необходимым произвести пересмотр значений V_0 — высот трехкратных барьеров внутреннего вращения и δ_t — частот крутильных колебаний для замещенных этана $C_2H_mF_nCl_{6-m-n}$. При этом автор исходит из представления об аддитивности величин V_0, слагающихся из инкрементов, относящихся к попарным взаимодействиям (РЖХим, 1953, 4284). Из V_0 для C_2H_6 и $C_2H_3F_3$ определяются инкременты (*ккал/моль*): $B\,(H...H) = 0{,}96 \pm 0{,}05$ и $B\,(H...F) = 1{,}22 \pm 0{,}05$; из V_0 для $H_3C - CCl_3$ $B\,(Cl...Cl) = 4{,}0$; из V_0 для C_2F_6 $B\,(F...F) = 1{,}31$; из V_0 для $F_3C-CHCl_2$ $B\,(F...Cl) = 4{,}4$. Значение инкремента $B\,(H...Cl)$ из $H_3C - CF_2Cl$ 1,27, из $H_3C - CFCl_2$ 1,13, из $H_3C - CCl_3$ 0,99 *ккал/моль*.

Автор принимает B (H. . . Cl) = 1,0 *ккал/моль*. С помощью этих значений определены величины V_0 и $\delta_t = (3/2\pi c) \times \times (V_0/2I)^{1/2}$ (I — приведенный момент инерции относительно оси внутреннего вращения) для 24 молекул указанного типа. Приведена таблица значений V_0 и δ_t. См. также РЖХим, 1954, 28458; 1955, 31033. М. В.

9086. **Водородные связи и электрохимическое поведение ароматических соединений.** **Холлек, Марсен, Экснер** (Wasserstoffbrücken und elektrochemisches Verhalten aromatischer Verbindungen. Holleck L. Marsen H., Exner H. J.), Z. Naturforsch., 1954, **9b**, № 2, 90—94 (нем.)

При полярографич. исследовании изомерных пара-, мета- и орто-производных нитробензола (Angew. Chemie, 1952, **64**, 430) и бензальдегидов (реф. 9480) было установлено, что если расположить точки для пара-производных в виде функции от $E_{1/2}$ (при pH 0) на одной прямой и найденные таким образом ординаты для соответствующих заместителей использовать при построении таких же графиков для мета- и орто-изомеров, то точки для мета- и большинства орто-производных также располагаются на прямых. Прямая с точками для мета-изомеров располагается перпендикулярно оси $E_{1/2}$, т. е. природа заместителей в мета-положении не влияет на $E_{1/2}$ восстановления групп NO_2 и CHO. Выпадение точек с прямой для орто-производных с группами OH, NH_2 и $NHCOCH_3$ объяснено образованием внутримолекулярных водородных связей (ВС) между этими группами и CHO или NO_2 соответственно. На образование таких связей указывают ИК-спектры этих соединений (в чистом виде и в разб. р-рах). В случае группы NO_2 образование ВС снижает электронную плотность у свободного атома O, что облегчает электровосстановление группы NO_2 по сравнению с соединениями, в которых ВС не образуется. Наоборот, образование ВС у производных бензальдегида сопровождается уменьшением ненасыщенности связи C=O и стабилизацией молекулы, что вызывает сдвиг $E_{1/2}$ к отрицательным потенциалам. Нитрозогруппа по характеру образования ВС напоминает группу CHO, поэтому образование ВС у нитрозопроизводных должно затруднять их электровосстановление. Это подтверждается полярографич. поведением 1-нитрозо-2-нафтола (I) и 2-нитрозо-1-нафтола (II) и их метиловых эфиров (III и IV). В то время как $|E_{1/2}^{IV}| < |E_{1/2}^{III}|$, для I и II соотношение обратное: $|E_{1/2}^{II}| > |E_{1/2}^{I}|$. С. М.

9087. **Ассоциация диэтилформамида в растворах по криоскопическим данным.** **Васенко Е. Н.**, Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, 1, № 1, 63—65

Для выяснения причины повышения вязкости $HCON(C_2H_5)_2$ (I) при низких т-рах 0—75° (РЖХим, 1461) проведено криоскопич. определение мол. веса I в воде и бензоле. На основании полученных данных (медленное увеличение мол. веса при увеличении конц-ии I в водн. р-рах от теоретич. значения 101,15 до 109,52 и быстрый рост мол. веса в р-рах в бензоле до 140,29) сделано предположение о наличии в I межмолекулярной водородной связи типа C — H... O=C. М. П.

9088. **Молекулярные соединения и их спектры. V. Ориентация в молекулярных комплексах.** **Малликен** (Molecular compounds and their spectra. V. Orientation in molecular complexes. Mulliken R. S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 397—398 (англ.)

Используя результаты исследований комплексов галогенов; с органич. соединениями (Ham, Rees, Walsh, J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1336; РЖХим, 1954, 23117; 1955, 1700; реф. № 9089), автор обсуждает возможную ориентацию компонентов в комплексах. В противоположность ранее предложенной симметричной модели (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 811) автор считает более вероятной несимметричную модель (напр., один атом Hal над серединой связи C—C, второй — над центром кольца). Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 9056. В. К.

9089. **Исследование инфракрасных спектров молекулярного комплекса бензол—хлор.** **Коллин, Д'Ор** (Infrared investigation of the benzene-chlorine molecular complex. Collin J., D'Or L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 397 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения комплексов Br_2 (I) и Cl_2 (II) с бензолом (III). Комплекс I + III исследовать не удалось из-за поглощения паров воды в области 320 $см^{-1}$. Для II + III обнаружена отчетливая полоса поглощения комплекса с максимумом при 526 $см^{-1}$ (основная частота II равна 557 $см^{-1}$). Наличие ИК-поглощения указывает на то, что молекула галогена в комплексе приобретает дипольный момент. Понижение частоты комплекса по сравнению с частотой II согласуется с теоретич. представлениями о том, что при образовании комплекса электрон молекулы II переходит на разрыхляющую орбиту, что приводит к понижению силовой постоянной. Наличие несимметричной поляризации II приводит к выводу, что ось II в комплексе не параллельна плоскости III. В. К.

9090. **Донорно-акцепторная связь. V. Исследование некоторых молекулярных соединений хлорного олова.** **Лаубенгейер, Смит** (Donor-acceptor bonding. V. Studies of some molecular addition compounds of stannic chloride. Laubengayer A. W., Smith Wm. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 5985—5989 (англ.)

Выделены твердые молекулярные соединения $SnCl_4$ (I) с $(CH_3)_3N$ (II), C_5H_5N (III), C_2H_5OH (IV) и $(C_2H_5)_2O$ (V). Для I с II, III и V соединения имеют состав 1 : 2, так что Sn приобретает координационное число (КЧ) 6. Соединение I с IV после перекристаллизации из IV или горячего бензола соответствует эмпирич. ф-ле $C_2H_5OH \cdot (C_2H_5O)SnCl_3$ (VI), причем промежуточным соединением может быть $(C_2H_5OH)_2SnCl_4$. Качеств. сравнение ИК-спектров поглощения паров и жидкого IV и VI указывает на то, что VI ассоциируется в димеры, с увеличением КЧ от 5 до 6, что подтверждается и криоскопич. измерениями в бенз. р-рах. Димер может иметь строение *A*. При этом мало вероятное для Sn

```
 C2H5O           HOC2H5
   |               :
Cl \     / Cl \    :   / Cl
    Sn          Sn
Cl /  :  \ Cl /    |   \ Cl
      :            |
 C2H5OH          OC2H5   A
```

КЧ 5 увеличивается до 6. Криоскопические исследования бенз. р-ров $[(C_2H_5)_2O]_2SnCl_4$ (VII) указывают на диссоциацию комплекса на компоненты. Для VII изучена зависимость упругости пара от т-ры, которая в области равновесия твердое тело — пар может быть выражена ур-нием $\lg P$ *мм* = —0,3766/T + 13,44, а в области равновесия жидкость — пар $\lg P$ *мм* = = —1706/T + 7,613. На основе полученных данных вычислена степень диссоциации VII в паровой фазе, которая в интервале т-р 80,6°—119,3° и соответственно давлений 342,4—383,2 *мм* рт. ст. менялась в пределах 0,957—0,970. Используя ур-ние Клаузиуса-Клапейрона вычислены (в *ккал/моль*) теплоты: сублимации 19,1; испарения 7,1; плавления 12,0. Сообщение IV, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2274. В. К.

См. также: Структура молекул: неорганич. 9260, 9562, 9584, 9589, органич. 8917, 9668, 9671, 9672; по рентген. данным 9091, 9096—9100, 9102—9104, 9106,

9109, 9111, 9113, 9113, 9114. Спектры 9574, 9683, 9591, 9667, 9670, 9712, 9726, 9731, 9737, 9748, 9750, 9753, 9766, 9777, 9780, 9782, 9787, 9793, 9812, 9817, 9822, 9827, 9829, 98 9, 9841, 9845, 9846, 9890, 9897—9899, 9901—9903, 991 —9918, 9922, 9931—9934, 9939, 9957, 9964, 9965, 9968, 10042, 10053. Приборы для исслед. строения молекул 10180, 10181, 10185—10192. Др. вопр. 9212, 9250, 9259.

КРИСТАЛЛЫ

9091. Кристаллохимическое изучение элементов 5*f*-ряда. XXIV. Кристаллическая структура и тепловое расширение γ-плутония. Захариасен, Эллингер (Crystal chemical studies of the 5*f*-series of elements. XXIV. The crystal structure and thermal expansion of γ-plutonium. Zachariasen W. H., Ellinger F. H.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 7, 431—433 (англ.)

Из 6 аллотропич. форм Pu кристаллич. структура определена для δ-, δ'-, ε- и γ-форм. Расшифровка структуры γ-Pu произведена по порошкограмме, полученной при 235° в высокотемпературной камере на излучении Cu-K_α. Определены параметры решетки: a 3,1587 ± 0,0004, b 5,7682 ± 0,0004, c 10,162 ± 0,002 A, $\rho_{изм}$ 17,0, $\rho_{рент}$ 17,13, $n = 8$, ф. гр. *Fddd*. Положение атомов γ-Pu: 000, 0 ½ ½, ½ 0 ½, ½ ½ 0, ¼ ¼ ¼, ¼ ¾ ¾, ¾, ¼ ¾, ¾ ¾ ¼. Каждый атом Pu окружен 10 другими атомами, из которых 4 находятся от него на расстоянии 3,026, 4 на расстоянии 3,288 и 2 на расстоянии 3,159 A. Среднее расстояние Pu — Pu 3,157 A. Для исследования теплового расширения γ-Pu получена серия порошкограмм в интервале 213—312°. Образец изготовлялся из опилок γ-Pu (чистота 99,9%) с добавлением небольшого кол-ва Ag. Т-ра съемки фиксировалась с точностью ± 2° путем определения постоянной решетки Ag и учета теплового расширения Ag. Приводятся значения параметров решетки γ-Pu для интервала т-р 213—312°. Параметры a, b, c линейно зависят от т-ры. Часть XXIII см. РЖХим, 1955, 33922. С. К.

9092. Обобщение функции Паттерсона. Хьюз (A generalization of the Patterson function. Hughes Edward W.), Acta crystallogr., 1953, 6, № 11—12, 872 (англ.)

Описано одно из применений функции Паттерсона. Используется функция вида: $P_{\mathbf{K}} = \exp\{-i\alpha_{\mathbf{K}}\} \Sigma_i^N \Sigma_j^N \Sigma\, q_i q_j \times C(|\mathbf{H}|) \exp\{2\pi i\, [\mathbf{K}/2(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) + \mathbf{H}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r})]\}$. Для случая, когда известны знаки некоторых больших единичных структурных амплитуд и фактор $\exp[-i\alpha_{\mathbf{K}}]$ может быть подсчитан, автор предполагает сложить соответствующие $P_{\mathbf{K}}$ и P_{-K}, тогда функция будет иметь максимумы, часть из которых ослаблена по сравнению с обычными пиками функции Паттерсона. Сильными окажутся пики, указывающие на положение атомов, связанных центром инверсии. Е. П.

9093. Расчет функций атомного рассеяния с учетом формы атома. Хёрни, Айберс (Some calculations of atomic form factors. Hoerni Jean A., Ibers James A.), Acta crystallogr., 1954, 7, № 11, 744—746 (англ.)

Подсчитана функция атомного рассеяния рентгеновских лучей (атомный форм-фактор) для C (в основном и валентном состояниях), N и O и проведено сравнение со значениями этой функции, полученными ранее Джеймсом и Бриндли (James R. W., Brindley G. W., Philos. Mag., 1931, 12, № 7, 81) и Мак-Уини (McWeeny R., Acta crystallogr. 1951, 4, 513). Расчет произведен по ф-ле: $\bar{f}(s) = \int_0^\infty \Sigma_i P^2(r)(\sin sr/sr)\,dr$ (Σ_i обозначает суммирование по всем электронам), дающей для несферич. атомов значение $f(\mathbf{s})$, усредненное по всем ориентациям вектора $\mathbf{s}$ в обратной решетке. Для радиальных волновых функций электронов в основных состояниях $P(r)$ использованы данные, полученные методом самосогласованного поля с учетом обменного члена (Jucys A., Proc. Roy. Soc., 1939, **A173**, 59; Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc., 1948, **A193**, 299, Hartree D. K. и др., Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1939, **A238**, 229). Приводится таблица значений $f_{C,\,вал}$, f_C, f_N и f_O для $\sin\vartheta/\lambda$ от нуля до 1,5 а также график, где сравниваются значения $f(s)$, полученные авторами, Джеймсом и Бриндли и Мак-Уини. Из графика видно хорошее совпадение значений, полученных авторами и Мак-Уини, и значительное расхождение их с данными Джеймса и Бриндли. Отклонение данных Джеймса и Бриндли в случае O объясняется отсутствием обменного члена в их расчетах, а в случае N и C — также неточностью интерполяционной методики. Небольшое расхождение с данными Мак-Уини связано с приближенностью волновых функций, используемых в работе последнего. Для учета асимметрии атомов в структурных работах авторы предлагают пользоваться соотношениями, основанными на расчетах Мак-Уини: $f = f_{\parallel} \cos^2\theta + f_{\perp} \sin^2\theta$, где θ—угол между s и осью орбиты, $f_{\parallel} = \bar{f} + 2/3\Delta$, $f_{\perp} = \bar{f} - 1/3\Delta$, $\bar{f}$ берется по данным авторов, а $\Delta = f_{\parallel} - f_{\perp}$ по данным Мак-Уини. Г. Г.

9094. Соотношение между величинами структурных факторов для *P* 1. Хауптман, Карл (A relationship among the structure factor magnitudes for *P* 1. Hauptman H., Karle J.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 6, 355 (англ.)

Предлагается простое статистич. соотношение между величинами структурных факторов для ф. гр. *P* 1. Соотношение справедливо в том случае, когда в элементарной ячейке содержится N одинаковых точечных атомов, т. е. оно остается точным для несовпадающих межатомных векторов; при небольшом наложении паттерсоновских максимумов ф-ла становится приближенной. Указанное соотношение имеет вид: $|E_{h+k}|^2 - 1 = N\langle(|E_h|^2 - 1)(|E_k|^2 - 1)\rangle_{h+k}$ (1). Ф-ла в принципе позволяет вычислить величину любого структурного фактора, если известны величины достаточно большого числа других структурных факторов. Благодаря этому можно подсчитать большое число E, помимо тех, которые дает эксперимент. В случае различных атомов, образующих решетку, выражение усложняется и принимает вид: $|E_{h+k}|^2 - 1 \approx [(\Sigma_1^N Z_j^2)^3 / (\Sigma_1^N Z_j^3)^2] \langle(|E_h|^2 - 1) \times (|E_k|^2 - 1)\rangle_{h+k}$ (2), причем оно приближенно. Ф-ла (2) переходит в ф-лу (1) в случае одинаковых атомов. Р. О.

9095. Упрощенная техника вычислений, связанных с уточнением структуры посредством двумерных синтезов $F_o - F_c$. Харник (A simplified computation technique for structure refinement by means of two-dimensional $F_o - F_c$ synthesis. Harnik E.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 6, 362—363 (англ.)

Предлагается метод, по которому при уточнении структуры для вычисления градиента дифференциальной функции $F_o - F_c$ (с целью нахождения направления сдвига соответствующего атома) достаточным является вычисление этой функции не во всей ячейке, а только в непосредственной близости к положению атома. Метод основан на несколько видоизмененном способе применения обычно употребляемых штрипсов Биверса — Липсона. Автор считает, что экономия времени составляет ~ 50%. Описываемая техника расчета была

успешно применена для уточнения атомных положений в структуре диантрона. Р. О.

9096. Кристаллическая структура арсенидов тория. Ферро (The crystal structure sof thorium arsenides. Ferro Riccardo), Acta crystallogr., 1955, 8, № 6, 360 (англ.)

Арсениды тория получались прямым синтезом из элементов. Навески определенного состава в откачанных кварцевых ампулах медленно (р-ция экзотермична) нагревались в печи до 800—900° и затем медленно охлаждались. Получаемые соединения черно-серого цвета стабильны на воздухе. Рентгенографически (метод порошков, излучение Cu-K_{α}) установлено существование и определена структура 3 фаз: ThAs (I), Th_3As_4 (II) и $ThAs_2$ (III). **I** (Th = 75,60%) относится к типу NaCl с *a* 5,969 kX, $\rho_{рент}$ 9,57; расстояние Th — As 2,980 kX. **II** (Th = 69,92%) имеет куб. объемноцентрированную ячейку с *a* 8,825 kX, $\rho_{рент}$ 9,56, $n = 4$ ф. гр. $I\,43\,d$, относится к типу Th_3P_4. Положения атомов: 12 Th в (*a*): (000, $^1/_2\,^1/_2\,^1/_2$) + + ($^3/_8\,0\,^1/_4$), 16 As в (*c*): (000, $^1/_2\,^1/_2\,^1/_2$) + (*xxx*), с $x = ^1/_{12}$. Расстояние Th — 8 As 3,06 kX. **III** (Th = 60,77%) имеет тетрагональную ячейку, *a* 4,078, *c* 8,558 kX, $\rho_{рент}$ 8,85, $n = 2$, ф. гр. $P\,4/nmm$. Положения атомов: 2 $As_{(1)}$ в (*a*): (000) и ($^1/_2\,^1/_2\,0$); 2 $As_{(2)}$ в (*c*): ($0\,^1/_2\,x$) и ($^1/_2\,0\,\bar{x}$) с $x = 0,64$; 2 Th в (*c'*): ($0\,^1/_2\,t$) и ($^1/_2\,0\,\bar{t}$) с $t = 0,28$. Межатомные расстояния: Th — $As_{(1)}$ 3,14; Th — $As_{(2)}$ 3,08 и 2,96; наименьшее расстояние $As_{(1)}$ — $As_{(1)}$ 2,88 kX. Каждый атом Th окружен 9 атомами As. Отмечается большое сходство арсенидов Th и U (Iandelli A., R. C. Accad. Lincei, 1952, (8) **13**, 138). Р. О.

9097. Кристаллическая структура интерметаллического соединения $Mg_3Cr_2Al_{18}$. Самсон (Crystal structure of the intermetallic compound $Mg_3Cr_2Al_{18}$. Samson Sten), Nature, 1954, **173**, № 4416, 1185—1186 (англ.)

Проведено рентгенографич. определение структуры *E*-фазы системы Mg — Cr — Al (состава от $Mg_3Cr_2Al_{25}$ до $Mg_3Cr_{1,3}Al_{15}$) на монокристаллич. образцах (излучение Cu-K_{α}). Исследуемый образец содержал 1,5 вес. % Zn. Параметры решетки; *a* 14,55 А, $\rho_{изм}$ 2,80, $\rho_{рент}$ 2,86, $n = 6\,Mg_3Cr_2Al_{18}$, ф. гр. *Fd3m*. Положения атомов Mg найдены из кристаллохим. соображений. Определены положения атомов: $Al_{(1)}$ в 96 (*g*) *xxz* при $x = 0,067$; $z = 0,298$; $Al_{(2)}$ в 48 (*f*) *x*00; при $x = 0,134$; $Mg_{(1)}$ в 16 (*d*) $^5/_8$, $^5/_8$, $^5/_8$; $Mg_{(2)}$ в 8 (*b*) $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$; Cr в 16 (*c*) $^1/_8$, $^1/_8$, $^1/_8$. Атомы $Al_{(1)}$, $Al_{(2)}$, Cr имеют окружение 12, атомы Mg 14 или 16, Приблизительные межатомные расстояния Mg — Mg 3,15, Mg — Al 3,10—3,22, Al — Al 2,72—2,90; Al — Cr 2,58—2,78 А. Структура представляет собой новый структурный тип. В положении $^1/_4\,^1/_4\,^1/_4$ находится группа из 6 атомов Al (48*f*), лежащих в вершинах правильного октаэдра. Эта группа окружена 4 атомами Cr, образующими правильный тетраэдр. Каждый из этих атомов является общим для двух 10-атомных комплексов. $Mg_{(2)}$ находится внутри приблизительно правильного лавесовского полиэдра из атомов Al. Против 6 угольных граней лавесовских полиэдров находятся 4Mg, образующие тетраэдр. Эти атомы Mg являются общими для каждых двух таких 17-атомных комплексов. Структуру таким образом можно описать как построенную из двух различных групп, каждая группа одного типа окружена 4 группами того же и 4 группами другого типа. Авторы предполагают, что колебание содержания Mg в *E*-фазе связано с недостаточной точностью анализов. Н. С.

9098. Интерметаллические соединения в системе Al—Th II. Браун, Вюхт (Al—Th intermetallic compounds. II. Braun P. B., Vucht J. H. N. van), Acta crystallogr., 1955, 8, № 4, 246 (англ.)

Рентгенографическое определение структуры трех интерметаллич. соединений Al—Th [структура соединений Al_3Th, Al_2Th, Al_2Th_3 описана ранее (часть I, РЖХим., 1955, 42444)]. **1. AlTh.** Параметры решетки *a* 11,45, *b* 4,42, *c* 4,19 А, $\rho_{изм}$ 8,10, $\rho_{рент}$ 8,11, $n = 4$, ф. гр. $C222_1$. Положения атомов: Th в 4 (*a*) $x\,0\,0$, $\bar{x}\,0\,^1/_2$, $^1/_2 + x\,^1/_2\,0$, $^1/_2 - x\,^1/_2\,^1/_2$, с $x = 0,147$; Al в 4 (*a*) с $x = 0,443$; при этих значениях параметров $\Delta = 17,2\%$. Структура построена из слоев, составленных из ячеек, подобных описанным в структуре Al_2Th; псевдогексагональная ось направлена по оси *b*. Межатомные расстояния (в А) и координация: Th — 4 Th 3,85; Th — 2Th 3,96; Th — 2Th 4,19; Th — 2 Th 4,42; Th — 3 Al 3,22; Th — 1 Al 3,39; Al — Al (наименьшее) 2,46. **2. $AlTh_2$.** Из анализа рентгенограммы с 47 рефлексами (из них только 1 сильный) предполагается следующая структура: *a* 7,62, *c* 5,86 $\rho_{изм}$ 9,61, $\rho_{рент}$ 9,63, $n = 4$, ф. гр. $I\,4/mcm$. Положения атомов: Th в 8 (*h*) $\pm(x\,^1/_2 + x\,0)$, $\pm(^1/_2 + x\,\bar{x}\,0)$, $\pm(^1/_2 + x\,x\,^1/_2)$, $\pm(x\,^1/_2 - x\,^1/_2)$ с x 0,162; Al в 4 (*a*) $\pm(0\,0\,^1/_4)$, $\pm(^1/_2\,^1/_2\,^1/_4)$, структурный тип $CuAl_2$, Δ 13,2%. Межатомные расстояния и координация: Th — 3 Th 3,49, Th — 4 Th 3,83; Th — 4 Al 3,21; Al — Al 2,93. Отмечается малое расстояние Th — Th и большое расстояние Al—Al. **3.** Шестая фаза системы стабильна в узком температурном интервале около 1300°; в чистом виде не выделена. Примерный состав между Al_2Th и AlTh, возможно, Th_4Al_7. Рентгенограмма проиндицирована на основе тетрагональной ячейки с *a* 9,86 и *c* 7,81 А. Р. О.

9099. Металлические фазы в системах Ti — P — O и Zr — P — O. Шёнберг (On metallic phases in the Ti — P — O and Zr — P — O systems. Schönberg Nils), Acta chem. scand., 1954, 8, № 8 1460—1465 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование структуры фосфидов, окислов и оксифосфидов Ti и Zr. Кроме известных фосфидов Ti и Zr [TiP, α- и β-ZrP (РЖХим., 1955, 18194)], установлено существование субфосфида Ti, соответствующего по составу ф-ле Ti_3P [а не Ti_2P, как предполагалась ранее (Biltz W. и др., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1938, **238**, 216)] и обладающего структурой Fe_3P с *a* 10,00 и *c* 5,017 А. Предполагается также существование субфосфида Zr. Непосредственным окислением металлич. Zr током O в присутствии избытка H при т-ре 600—800° автором получена куб. фаза ZrO со структурой типа B 1 с параметром *a*, изменяющимся от 4,620 до 4,584 А. Отмечается возможность наличия широкой области гомогенности у этой фазы, однако ее выделение в чистом виде затруднено. При сплавлении металлич. Zr с ZrO_2 указанная фаза не образуется. Среди окислов Ti новых фаз не обнаружено. Для получения оксифосфидов Ti и Zr первоначально были получены фосфиды путем нагревания металлов с красным P в откачанном сосуде при 700° в течение недели; затем фосфиды окислялись током O в присутствии H при т-рах 600—800°. В результате в обеих системах получены тройные фазы в виде черного порошка с ф-лой M_3PO_2 и со структурой типа B 1. Наиболее сильные линии индицируются в куб. решетке с *a* 4,415—4,779 А. Однако наличие слабых сверхструктурных рефлексов приводит к гексагональной ячейке с параметрами для Ti_3PO_2 и Zr_3PO_2: *a* 3,120 (3,380), *c* 7,652 (8,279) А, ф. гр. $P\bar{3}m$. Положения атомов: Ti (Zr) в 1 (*a*) 0 0 0; 2 Ti (Zr) в 2 (*d*) $^1/_3\,^2/_3\,z$ и $^2/_3\,^1/_3\,\bar{z}$; P в 1 (*b*) $0\,0\,^1/_2$ и 2 O в 2 (*d*) $^1/_2\,^2/_3\,z$ и $^2/_3\,^1/_3\,\bar{z}$. Значения параметров атомов металла определены из сравнения эксперим. и рассчитанных структурных амплитуд: z_{Ti} 0,28 и z_{Zr} 0,29, а атомов O — из предположения, что атомы O находятся в центре октаэд-

ров, образуемых атомами металла ($z_O = z_M/2$). Отношение $c:a$ 2,453 настолько близко к куб. плотной упаковке, что соответствующие линии на рентгенограмме почти не разрешаются. Межатомные расстояния составляют (в А): Ti — Ti 2,80—3,82, Ti — P 2,47, Ti — O 2,09, P — P 3,12, P — O 3,29 и O — O 2,80 для Ti_3PO_2; Zr — Zr 3,09—3,99, Zr — P 2,61, Zr — O 2,29, P — P 3,38, P — O 3,53 и O — O 3,09 для Zr_3PO_2. Приведены также характеристики (размеры элементарных ячеек, тип структуры, межатомные расстояния) всех фаз — фосфидов, окислов и оксисульфидов — Ti и Zr. Р. О.

9100. Тройные металлические фазы в системах Ta — C — N, Ta — C — O и Ta — N — O. Шёнберг (Ternary metallic phases in the Ta — C — N, Ta — C — O and Ta — N — O systems. Schönberg Nils), Acta chem. scand., 1954, 8, № 4, 620—623 (англ.)

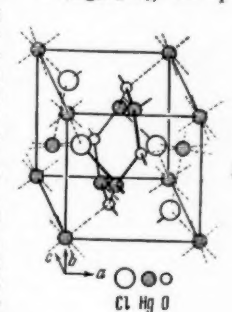
Система Ta — C — N. Образцы были получены из металлич. Ta или его гидрида: карбиды Ta_2C и TaC — путем спекания с C (сажей) в вакууме при ~1800°, нитриды γ-Ta_2N, δ-$TaN_{0,80-0,90}$ и ε-Ta N — обработкой аммиаком при т-ре 700—1100°. Тройных фаз не было получено ни азотированием карбида, ни карбидизацией нитрида Ta. Периоды решетки Ta_2C изменялись в пределах: a 3,094—3,111, c 4,918—4,948 А; те же величины для Ta_2N: a 3,041 — 3,048, c 4,907—4,918 А. Монотонное изменение периодов $Ta_2(C, N)$ указывает на непрерывную растворимость в системе Ta_2C — Ta_2N. Растворимость TaC в δ-$TaN_{0,81-0,90}$ доходит до 5 ат. %; периоды решетки фазы $TaN_{0,85}C_{0,15}$ составляют a 2,938 и c 3,071 А. Замещение N на C в решетке Ta вызывает увеличение a от 5,158 до 5,206 и c от 2,908 до 2,914 А. Растворимость Ta в TaC не определена. **Система Ta — C — O.** Образцы получались карбидизацией Ta_2O_5 в вакуумной печи при ~1800° и окислением карбида тантала паром при ~700°. Были получены одна тройная и две двойные фазы неизвестного состава. Вероятный состав тройной фазы $Ta_2(C,O)$, решетка тетрагональная, типа деформированной NaCl с a 4,303 и c 4,097 А. Соотношение C : O не определено. Одна из двойных фаз имеет куб. решетку с a 10,41 А. **Система Ta — N — O.** Образцы готовились аналогично предыдущим. Найдены следующие тройные фазы: 1. $TaN_{\sim 0,90}O_{\sim 0,10}$, по наличию слабых сверхструктурных линий установлено, что решетка данной фазы отличается от таковой у TaN удвоением параметров: a 10,34, c 5,802 А, $n = 24$. Отклонение от «идеальных» положений очень мало. 2. $TaN_{\sim 0,75}O_{\sim 0,25}$ сходна с гексагональной δ-фазой в системе Ta — N; наличие слабых сверхструктурных линий указывает на удвоение параметра a 5,988 ($\approx 2a_\delta$), c 2,879 ($\approx c_\delta$), $n = 4$. 3. $TaN_{\sim 0,65}O_{\sim 0,35}$ также аналогична δ-фазе, но характер сверхструктуры иной: a 10,34 А ($\approx 2\sqrt{3a_\delta}$), c 2,864 А ($\approx c_\delta$), $n = 12$. 4. $TaN_{\sim 0,50}O_{\sim 0,50}$; расчет сильных рефлексов рентгенограмм этой фазы приводит к гексагональной ячейке с a 5,939, c 2,866 А и $n = 4$. Однако интенсивность рефлексов, не сходная с таковой для δ- и ε-фаз в системе Ta — N, и наличие слабых сверхструктурных рефлексов приводят к увеличению периодов до $a' = 2a$ и $c' = 6c$ с $n = 96$. Цвет фаз изменяется от черного для $TaN_{\sim 0,90}O_{\sim 0,10}$ до красновато-черного для $TaN_{\sim 0,50}O_{\sim 0,50}$. Межатомные расстояния аналогичны расстояниям в соответствующих фазах системы Ta — N. Азотированием Ta_2O_5 аммиаком при 1100° получена черная тройная фаза, обладающая, повидимому, сложной структурой. Р. О.

9101. Рентгенографическое изучение твердых растворов RbCl — RbBr. Хови (X-ray studies of RbCl-RbBr solid solutions. Hovi Väinö), Suomen kem., 1955, 28, № 5-6, 127—129 (англ.)

Проведена рентгенографич. проверка (методом порошков и обратной съемки) гомогенности смешанных кристаллов RbCl—RbBr. Порошковые образцы приготовлялись различными способами. Прецизионные значения параметров a твердых р-ров определялись экстраполяцией функции $a = f\,[{}^1/_2\,(\cos^2\theta / \sin\theta + \cos^2\theta / \theta)]$ к нулю. Их значения для чистых солей (при 20°): RbCl 3,297; RbBr 3,434; для RbCl — RbBr с 50% RbCl 3,369. Значения a для образцов с промежуточным составом в пределах эксперим. ошибок укладываются на прямую, в первом приближении соответствующую закону Вегарда. На этом основании автор считает твердые р-ры RbCl — RbBr неограниченными и гомогенными. Р. О.

9102. Кристаллическая структура оксихлорида ртути $HgCl_2 \cdot 2HgO$. Щавничар (The crystal structure of trimercuric oxychloride, $HgCl_2 \cdot 2HgO$. Ščavničar S.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 7, 379—383 (англ.)

Рентгенографически установлено, что кристаллич. структура оксихлорида ртути, известная под ф-лой $HgCl_2 \cdot 2HgO$, лучше описывается ф-лой $Hg(OHgCl)_2$. Параметры кристаллов: a 7,16, b 6,87, c 6,86 А, β 126° 10′, $\rho_{изм}$ 8,53, $\rho_{рент}$ 8,59, $n = 2$ ($Hg_3O_2Cl_2$). Ф. гр. $P2_1/c$. Симметрия молекулы в кристалле 1. Приблизительные координаты атомов Hg найдены по проекциям Паттерсона (001) и (100). Окончательные значения координат атомов определены из проекций электронной плотности (001) и (100). Положение атома O определено из геометрич. анализа с максим. ошибкой ± 0,1 А. Координаты атомов: $Hg_{(1)}$ x 0, y 0, z 0; $Hg_{(2)}$ 0,412, 0,365, 0,151; Cl 0,185; 0,620; 0,233; O 0,397; 0,115; 0,331. $\Delta = 0,18$ для структурных амплитуд F_{hk0} и 0,19 для F_{0kl}. (Изображение структуры см. на рис.).



Определены межатомные расстояния и валентные углы: $Hg_{(1)}$ (октаэдрич. окружение): Hg — O 2,49, Hg — Cl 2,94; O — — — Cl 3,62; 3,78; 3,91; 4,07; Cl — — — Cl 3,86; 4,41 А; углы O — Hg — O 180°, Cl — Hg — Cl 180°, O—Hg—Cl 83°, 88°, 92°, 97°, Cl—Hg—Cl 82°, 98°. $Hg_{(2)}$ (тетраэдрич. окружение): Hg — O 2,16, Hg — Cl 2,66; O — — — O 2,48; 3,90; 4,14; O — — — Cl 3,27; 3,69; 4,18 А, O — Hg — O 70°, 129°, 147°, O — Hg — Cl 85°, 99,5°, 120°. $Hg_{(1)}$ находится в центре искаженного октаэдра с двумя атомами O и четырьмя атомами Cl в вершинах. $Hg_{(2)}$ занимает центр искаженного тетраэдра, в вершинах которого находятся 3 атома O и атом Cl. Тетраэдры OHgCl связываются атомами O (каждый атом O принадлежит одновременно 3 тетраэдрам) в бесконечный слой, параллельный (100). Кроме того, каждый атом Cl из окружения $Hg_{(1)}$ принадлежит одновременно 2 октаэдрам. Структура построена из чередующихся слоев катионов Hg^{2+} и полимерных анионов $(OHgCl)^-$. Кратчайшее расстояние между несвязанными атомами есть расстояние O — — — O в тетраэдре $Hg_{(2)}$ (2,48 А). Т. Х.

9103. Кристаллическая структура $2HgCl_2 \cdot HgO$. Щавничар, Грденич (The crystal structure of trichlormercury oxonium chloride. Ščavničar S., Grdenić D.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 5, 275—279 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование структуры $2HgCl_2$. HgO. Параметры решетки: a 9,22 А; $\rho_{изм}$ 6,42; $\rho_{рент}$ 6,45; $n = 4$, ф. гр. $P2_13$. Атомы O расположены

на тройных осях, 12 атомов Cl и атомы Hg находятся в общем и 4 атома Cl в частном положениях. Из проекции Паттерсона (001) определены координаты атома Hg, с помощью которых были найдены знаки структурных амплитуд F_{hk0}. Из проекции электронной плотности ρ ($xy0$) определены координаты атомов: Hg: x 0,269; y 0,480; z 0,573; O 0,443, 0,443, 0,443; Cl 0,075, 0,533, 0,717; Cl^- 0,315, 0,185, 0,685; Структура состоит из катионов $(ClHg)_3O^+$, и анионов Cl^-, следовательно, это соединение имеет структурную ф-лу I. Катион $(ClHg)_3O$ — плоский обладает симметрией 3; атомы O, Hg, Cl лежат примерно на одной прямой (угол Cl—Hg—O 175°). Расстояния Hg—O 2,03 А, Hg—Cl 2,28 А указывают, что эти связи в катионе ковалентны. Расстояние иона Cl^- от соседних атомов Hg 2,94 и 3,13 А. См. РЖХим, 1955, 142 С. К.

9104. Кристаллическая и молекулярная структура *симм*-триазина. Уитли (The crystal and molecular structure of *s*-triazine. Wheatley P. J.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 4, 224—226 (англ.)

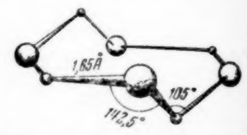
Проведено рентгенографич. исследование *симм*-триазина ($C_3N_3H_3$). Параметры решетки: a 9,647, c 7,281 А, $\rho_{изм}$ 1,367, $\rho_{рент}$ 1,376, ф. гр. $R\bar{3}c$. Несимметричная структурная единица содержит по одному атому C, N и H. Координаты y и z каждого атома фиксированы (следствие спец. положения молекулы); координаты x вычислены с помощью трехмерного синтеза Фурье вдоль направления [x 0 1/4]. Знаки структурных амплитуд определены из условий, что расстояние C — N 1,34 А и все валентные углы 120°. Структура уточнена с помощью трехмерного разностного ряда вдоль [x 0 1/4]; при подсчете ряда учитывалась анизотропия теплового движения. Значения параметра x для атомов: C 1,2715; N — 1,3622; H 2,269 А. Определены длины связей: C — N 1,319 А, C — H 0,998 А; углы N — C — N 126,8°, C — N — C 113,2°. Точность определения длин связей и углов оценивается 0,005 А и 0,4°. Окончательное значение $\Delta = 0{,}072$. Установлено, что молекула плоская, но заметно отличается от правильного шестиугольника. Полученные результаты обсуждаются с позиции теории резонанса. С. К.

9105. Исследование хлорокомплексов. I. $(NH_4)_2TiCl_6$ и его смешанные кристаллы с $(NH_4)_2NbOCl_5$. Вернет [Untersuchungen an Chlorokomplexverbindungen. I. Das $(NH_4)_2TiCl_6$ und seine Mischkristalle mit $(NH_4)_2NbOCl_5$. Wernet Josef], Z. anorgan. und allgem. Chem., 1953, 272, № 5—6, 279—287 (нем.)

Описываются хим. и рентгенографич. анализы $(NH_4)_2TiCl_6$ (I) и смешанных кристаллов его с $(NH_4)_2NbOCl_5$. Установлено, что I относится к структурному типу K_2PtCl_6, параметр решетки a 9,870, положение атома Cl x_{Cl} 0,240. Приведены данные для порошкограммы I, снятой на излучении Cu-K_α. В насыщ. при 0° HCl при осаждении Ti в виде I образуется 5-валентный Nb в виде изоморфной $(NH_4)_2NbOCl_5$. Л. Ш.

9106. Кристаллическая структура октаметилциклотетрасилоксана. Штейнфинк, Пост, Фанкухен (The crystal structure of octamethyl cyclotetrasiloxane. Steinfink H., Post B., Fankuchen I.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 7, 420—424 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование 2 модификаций октаметилциклотетрасилоксана $[(CH_3)_2SiO]_4$: твердой, низкотемпературной (I) (точка перехода —16,3°) и жидкой высокотемпературной (II) (т. пл. 17°). I — тетрагональные, кристаллы (съемка производилась при т-ре —50 ±5°) с параметрами a 16,10, c 6,47 А, $\rho_{изм}$ 1,06, $\rho_{рент}$ 1,17, $n = 4$, ф. гр. $P4_2/n$. Симметрия молекулы в кристалле $\bar{1}$. Приблизительное расположение молекул в структуре I определено из проекций Паттерсона (001) и (010) и харкеровского сечения $P(^1/_2 w)$. Координаты атомов найдены из проекций электронной плотности ρ (001) и ρ (010) и обобщенной проекции. $Si_{(1)}$ x 0,109₈, y 0,065₂, z 0,149; $Si_{(2)}$ 0,067₇, —0,114₈, —0,007; $O_{(1)}$ 0,018₃, 0,109₅, 0,145; $O_{(2)}$ 0,113₅, —0,023₃, 0,018; $C_{(1)}$ 0,159₇, 0,047₂, 0,413; $C_{(2)}$ 0,188₅, 0,136₅, 0,014; $C_{(3)}$ 0,050₄, —0164₃, 0,265; $C_{(4)}$ 0,142₃, —0,179₂, —0,168. Определены длины связей: $Si_{(1)}—O_{(1)}$ 1,64, $Si_{(1)}—O_{(2)}$ 1,66; $Si_{(2)}—O_{(2)}$ 1,65, $Si_{(2)}—O_{(3)}$ 1,65, $Si_{(1)}—C_{(1)}$ 1,91, $Si_{(1)}—C_{(2)}$ 1,92, $Si_{(2)}—C_{(3)}$ 1,95, $Si_{(2)}—C_{(4)}$ 1,90А. Величина стандартного отклонения для связей Si — O 0,025А, Si — C 0,07А, соответствующие вероятные ошибки 0,018 и 0,05 А. Конфигурация силоксанового кольца показана на рис. Угол Si—O—Si близок к найденному в α-кварце и α-кристобалите. Длина связи Si — O близка к найденной в других структурах. Расстояние Si — C соответствует сумме ковалентных радиусов Si и C (1,94 А), что указывает на чисто ковалентный характер связи. Наблюдается уменьшение расстояния Si — C в зависимости от полярности заместителей. Углы O — Si — O (109°) и C — Si — C (106°) близки к тетраэдрич. (109°28′). Силами, связывающими молекулы, являются ван-дер-ваальсовы взаимодействия между CH_3-группами. При упаковке молекул в кристалле CH_3-группа, связанная с одним из атомов Si, входит в пустоту между CH_3-группами, связанными с двумя другими атомами. Расстояние между центрами несвязанных CH_3-групп 4,04—4,23А. При переходе I в II (—16,3°) федоровская группа меняется на $I4_1/a$ и c возрастает до 6,83 А. Структура неупорядоченная, и диктуемая федоровской группой симметрия молекулы ($\bar{4}$) не соответствует истинной. Т. Х.



9107. Параметры решетки шпинелевой системы $FeFe_{(2-x)}Cr_xO_4$. Йерян, Кортрайт, Лангенхейм (Lattice parameters of the $FeFe_{(2-x)}Cr_xO_4$ spinel system. Yearian H. J., Kortright J. M., Langenheim R. H.), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 7, 1196—1198 (англ.)

При рентгенографич. изучении окислов, образующихся на Cr-сталях, обнаружены фазы шпинелевого типа, параметры решетки которых не находятся в прямой зависимости от стехиометрич. состава твердого р-ра $FeFe_2O_4 — FeCr_2O_4$. Для объяснения этого явления авторами синтезированы шпинели типа $FeFe_{(2-x)}Cr_xO_4$ ($0 \leqslant x \leqslant 2$). Все однофазные шпинели, кроме $FeCr_2O_4$, получены в атмосфере $CO—CO_2$ при т-рах 1180, 1100 и 950° с последующей закалкой в холодной воде. $FeCr_2O_4$ получена в атмосфере высушенного H. Параметры решетки определялись по порошкограммам, полученным в камерах диам. 114,59 *мм* на излучении Cr-K_α. Установлено, что с изменением x от нуля до 2 параметр a нелинейно изменяется соответственно от 8,396 до 8,376А. Построен график зависимости $a = f(x)$. Исходя из того, что $FeCr_2O_4$ имеет «нормальное» расположение катионов (2-валентные — в тетраэдрич. координации (A) и (3-валентные — в октаэдрической), а $FeFe_2O_4$ имеет «обратное» расположение катионов, авторы делают вывод, что в системе $FeFe_{(2-x)}Cr_xO_4$ имеет место переход из одного состояния в другое. При $x = 0 — 0{,}3$ имеет место «обратная» структура, при $x = 1{,}28—2{,}0$ «нормальная». При $x > 0{,}3$ ионы Fe^{3+} начинают переходить в положения A, создавая вакантные катионные места и

уменьшая *a*. Ионы Cr^{3+} не могут занимать положения A. Обозначая степень обращенности *I*, равную доле положений A, занятых 3-валентными катионами, авторы выражают *a* ф-лой: *a* (A) = 8,460—0,042*x*—0,064*I* (*I* определяется по построенному графику). Шпинели, обогащенные O и кристаллизованные при 950°, обнаруживают аналогичные изменения параметра, однако область полной обращенности простирается примерно до *x* = 0,6. Г. С.

9108. Исследование кетонов с этиленовой связью. III. Рентгенографическое исследование динитрофенилгидразонов сопряженных и несопряженных кетонов. Блюм, Годмари (Recherches sur les cétones éthyléniques. III. Étude aux rayons X des dinitrophénylhydrazones de cétones conjuguées et non conjugées. Blum Pierre, Gaudemaris Gabriel), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 7—8, 996—997 (франц.)

С целью идентификации проведено рентгенографич. исследование 2,4-динитрофенилгидразонов нескольких изомерных кетонов с этиленовой связью. Приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности четырех наиболее интенсивных линий (метод порошка, излучение Fe-K_α). Часть II см. РЖХим, 1955, 37188. Т. Х.

9109. Структура шестиводного ортоарсената магния и аммония. II. Расшифровка нецентросимметричной проекции и установление полной структуры. Фернандес-Гонсалес, Гарсия-Бланко (La estructura de ortoarseniato amonico magnesico exahidratado. II. Determinación de una proyección no centrosimètrica y establecimiento de la estructura completa. Fernández González R., García-Blanco S.), Ann. Real. Soc. española fís. y quím., 1955, A51, № 1—2, 29—40 (исп.; резюме англ.)

Завершено исследование структуры $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$. Расшифровка нецентросимметричной проекции (100) этого соединения проводилась способом, аналогичным указанному в сообщении I (РЖХим, 1956, 199). Приблизительное расположение атомов в проекции (100), найденное минимализацией функции *P* (0*yz*), использовалось для конструирования модели структуры и последующего расчета фазовых углов для синтеза электронной плотности ρ (0*yz*). Для этой проекции Δ = 0,21. Окончательные значения координат атомов: $(H_2O)_{(1)}$ 0,029, 0,027, 0,225; $(H_2O)_{(2)}$ 0,033, 0,226, 0,001; $(H_2O)_{(3)}$ 0,250, 0,342, 0,218; $(H_2O)_{(4)}$ 0,250, 0,894, 0,000; $O_{(1)}$ 0,060, 0,372; 0,799; $O_{(2)}$ 0,250, 759, 0,804; $O_{(3)}$ 0,250, 0,506, 0,598; As 0,250, 0,501, 0,749; Mg 0,250, 0,141, 0,109; NH_4 0,250, 0,142, 0,455. Межатомные расстояния (в A): As — $O_{(1)}$ 1,66; As — $O_{(2)}$ 1,72, As — $O_{(3)}$ 1,72; Mg — $(H_2O)_{(1)}$ 2,16; Mg — $(H_2O)_{(2)}$ 2,03; Mg — $(H_2O)_{(3)}$ 1,76; Mg — $(H_2O)_{(4)}$ 1,97; NH_4— $(H_2O)_{(1)}$ 3,13; NH_4—$(H_2O)_{(2)}$ 3,08; NH_4—$(H_2O)_{(3)}$ 2,97; NH_4—$O_{(3)}$ 2,78. Структура состоит из тетраэдрич. групп AsO^{3-}_4 с атомом As в центре [$(As — O)_{ср}$ 1,69 A]. Анион AsO_4^{3-} — слегка искаженный тетраэдр — имеет одну общую вершину с координационным полиэдром (КП) NH_4^+. КП NH_4^+ (см. рис.) представляет собой деформированную тригональную призму. Ионы NH_4^+ размещаются в призматич. пустотах, образованных молекулами H_2O и атомом O со средним расстоянием до этих атомов и групп 3,03A. КП Mg^{2+} представляет собой октаэдр с ионом Mg^{2+} в центре и молекулами H_2O в вершинах. Он обладает одной общей гранью с КП NH_4^+. Общие ребра $(H_2O)_{(3)}$ — $(H_2O)_{(1)}$ 2,50A и $(H_2O)_{(3)}$ — $(H_2O)'_{(1)}$ 2,50A равны соответствующим расстояниям в структурах диаспора (Strukturbericht, 1937, 2, 47), гидраргиллита (Wells A. F., Structural inorganic chemistry, 1946, 354) и некоторых других минералов. Среднее расстояние Mg — (H_2O) 2,02A; расстояние Mg — $(H_2O)_{(3)}$ 1,76 A аномально мало. В структуре наблюдается наличие избыточных зарядов, не нейтрализованных соседними атомами и группами: —1/12 у атома O и +1/12 у молекулы H_2O. Уменьшение расстояния между катионами, приводящее к повышению энергии кристалла и его неустойчивости, хорошо объясняет наблюдаемую потерю NH_3 струвитом ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) и превращение последнего в ньюбериит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$). Т. Х.

9110. Стандартные порошкограммы. Суонсон, Файат, Угринич (Standard X-ray diffraction powder patterns. Swanson Howard E., Fuyat Ruth K., Ugrinic George M.), Nat. Bur. Standards Circ., 1955, 4, № 539, 75 (англ.)

Приведены рентгенографические данные по параметрам, межплоскостным расстояниям и интенсивностям для α-Fe, Ru, Ba, Os, Ir, α-MnS (алабандин), CuS (ковеллин), CdS (гринокит), HgS (киноварь), HgS (мета-киноварь), Bi_2S_3, α-Ga_2O_3, Nd_2O_3, PdO, SnO, LiBr, NaJ, MgF_2, CuCl, CuBr, CuJ, $SrCl_2$, RbCl, RbJ, AgCl (кераргирит), AgBr, CsJ, HgJ, TlCl, ортомбический TlJ, BiOCl (бисмоклит), NH_4J, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrBr_2 \cdot 6H_2O$, $Ag_7O_8NO_3$, $NaNO_2$, $NH_4H_2PO_4$, $CaSO_4$, $ZrSiO_4$ (циркон), AlSb и InSb. Порошкограммы получены при помощи рентгеновского диффрактометра с Г.— М.-счетчиком. О. Г.

9111. Кристаллическая структура магнезиального вермикулита. Матисон, Уокер (Crystal structure of magnesium-vermiculite. Mathieson A. McL., Walker G. F.), Amer. Mineralogist, 1954, 39, № 3—4, 231—255 (англ.)

Определена структура силикатных и промежуточных слоев вермикулита, состоящих из молекул воды и обменных катионов, что дает возможность экспериментально проверить справедливость моделей, предложенных для монтмориллонитов. Параметры решетки: *a* 5,33, *b* 9,18, *c* 28,90 kX, β97°, ф. гр. *Cc*, в соответствии с чем на одну ячейку приходится два слоя. Построены одномерная и двумерная проекции электронной плотности на ось *c* и плоскость *ac*. Идентичность проекций вдоль направлений [010], [310], [3$\bar{1}$0] позволила установить полную структуру. В тетраэдрич. сетке петля атомов O имеет форму дитригона, четные и нечетные вершины которого образуют правильные треугольники, но с разными длинами сторон: 4,35 и 4,84 kX (у правильного шестиугольника эти стороны имели бы длину 4,59 kX). Соответствующее искажение тетраэдрич. сетки можно себе представить как результат поворота смежных тетраэдров неискаженной гексагональной сетки вокруг вертикальных осей в разные стороны на угол 5,5°, что вызвано, по мнению авторов, электростатич. взаимодействием тетраэдрич. и октаэдрич. сеток. Возможные положения молекул воды образуют искаженную гексагональную сетку, и в соответствии с двумя вариантами расположения силикатных слоев «волн.» слои также могут располагаться двумя способами. Лишь часть этих положений в действительности занята молекулами воды. Эти молекулы образуют одинарные октаэдрич. и двойные оболочки вокруг равномерно распределенных катионов Mg, находящихся посредине между силикатными слоями. Молекулы H_2O связаны друг с другом и с атомами

О водородными связями, образующими углы в 104°. Отрицательные полюсы тетраэдрич. молекул H_2O направлены к катионам Mg и одной из трех соседних молекул H_2O. Даны параметры для всех атомов. Б. З.

9112. **О нахождении редкого молибдата меди линдгренита в Брэнди Гилл, Кэррок Филл, Кумберлэнд.** **Кингсбери, Хартли** (On the occurrence of the rare copper molybdate, lindgrenite, at Brandy Gill, Carrock Fell, Cumberland. Kingsbury Arthur W. G., Hartley J.), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 230, 723—726 (англ.)

Описываемый минерал $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$— линдгренит представляет собой оливково-зеленые кристаллы, впаянные в желто-зеленую массу. По порошкограммам проведена идентификация линдгренита с ранее найденными разновидностями из других месторождений. Гониометрич. исследованиями определены следующие простые формы: [001], [010], [100], [121] и [131]. У. А.

9113. **Структура диоптаза $Cu_6(Si_6O_{18})\cdot 6H_2O$.** **Хейде** [Die Struktur des Dioptas, $Cu_6(Si_6O_{18})\cdot 6H_2O$. Heide Hans Gunther], Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 17, 402—403 (нем.)

Проведен полный структурный анализ диоптаза $Cu_6(Si_6O_{18})\cdot 6H_2O$. Параметры решетки: *a* 14,61; *c* 7,80 A; *n* = 18; ф. гр. $R\bar{3}$. По данным, полученным из рентгенограмм вращения и рентгенгониометрич. разверток, построены синтез Патерсона и проекции электронной плотности, где были выявлены все атомы, кроме атомов Н. Найдены координаты атомов: Cu *x* 0,406; *y* 0,403; *z* 0,068; Si 0,175; 0,217; 0,042; $O_{(1)}$ 0,066; 0.183; —0,074; $O_{(2)}$ 0,284; 0,292;—0,055; $O_{(3)}$ 0,159; 0,263; 0,223; $O_{(4)}$ (H_2O) 0,133; 0,174; 0,586. Было использовано 340 отражений типа *hk*0, 0*kl*, 1*kl*; Δ = 0,16. Структура состоит из колец $(Si_6O_{18})^{12-}$, связанных ионами Cu. Между кольцами расположены молекулы H_2O. Ионы Cu лежат в пустотах искаженного октаэдра, следовательно находятся в шестерной координации с расстояниями: Cu—O 1,91; 1,96; 1,94; 2,02 A; Cu — H_2O 2,61; 2,75 A. Ближайшими соседями каждого атома Cu являются атомы O, каждый из которых связан только с одним атомом Si, вследствие этого атомы O лежат в углах почти квадрата. Результаты исследований несколько отличаются от опубликованных кратких данных по структуре диоптаза (Белов Н. В. и др., Докл. АН СССР, 1952, **87**, 6, 953). Л. А.

9114. **Кристаллическая структура куспидина.** **Смирнова Р. Ф., Руманова И. М., Белов Н. В.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1955, **84**, № 2, 159—169

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры куспидина $Ca_4Si_2O_7F_2$. Рентгенограммы получались с бесцветных неограненных монокристаллов (с наибольшим размером 1,2 *мм*), ориентировка которых проводилась рентгенографически (Уманский М. М., Квитка С. С., Изв. АН СССР, сер. физ., 1951, **15**, 147—156). Параметры решетки: *a* 7,53, *b* 10,41, *c* 20,83 кX, β 69°56′ (с псевдопериодом *a*′ = = *a*/2 = 3,77 кX), ρ 2,97—2,99, *n* = 4, ф. гр. $P\,2_1/c$. Было получено 9 разверток слоевых линий при вращении около оси *a*, 9 около оси *b* и 1 около оси *c*. Полученные структурные амплитуды с учетом температурного множителя (*B* = 0,6) были пересчитаны к единичным с точностью до произвольного множителя. Основная масса знаков структурных амплитуд (~1500 из 2500) была определена статистич. методом с предварительным отбором группы опорных амплитуд (РЖХим, 1955, 31076). Координаты атомов определены из трех проекций электронной плотности. Все атомы находятся в общих положениях с координатами: $Ca_{(1)}$ *x* 0,172; *y* 0,133; *z* 0,420; $Ca_{(2)}$ 0,663; 0,129; 0; $Ca_{(3)}$ 0,473; 0,412; 0,312; $Ca_{(4)}$—0,035; 0,408; 0,308; $Si_{(1)}$ 0,273; 0,192; 0,127; $Si_{(2)}$ 0,848; 0,192; 0,123; $O_{(1)}$ 0,065; 0,208; 0,125; $O_{(2)}$ 0,303; 0,042; 0,155; $O_{(3)}$ 0,813; 0,042; 0,155; $O_{(4)}$ 0,280; 0,280; 0,246; $O_{(5)}$ 0,720; 0,280; 0,246; $O_{(6)}$ 0,415; 0,240; —0,015; $O_{(7)}$ —0,145; 0,240; —0,015; $F_{(1)}$ 0,575; 0,510; 0,100; $F_{(2)}$ 0,075; 0,510; 0,100. Для проекции *yz*, *xz* и *xy* Δ составляет соответственно 24,3, 23,5 и 23,8%. Точность в определении координат Ca 0,008, Si 0,012, O и F 0,025 кX. Основу структуры куспидина составляют колонки из достаточно правильных октаэдров $Ca(O, F)_6$, сцепленных между собой парой противоположных ребер; эти колонки тянутся вдоль оси *x*; но 4 колонки Ca-октаэдров соединены в ленты, параллельные (012) и (01$\bar{2}$). Между лентами располагаются диортосиликатные группы $[Si_2O_7]$. Ca-октаэдры настолько велики, что их вертикальные ребра равны удвоенной высоте Si-тетраэдров. Межатомные расстояния составляют: Si — O 1,57—1,64; O — O (в Si-тетраэдрах) 2,50—2,70; Ca — O 2,22—2,59 кX (отличается от суммы ионных радиусов Ca и O на ±8%). Р. О.

9115. **Магнитно-рентгенографическое исследование магнетита при 78° К.** **Эйбрахамс, Калхун** (A magneto-X-ray study of magnetite at 78° K. Abrahams S. C., Calhoun B. A.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 5, 257—260 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование структуры магнетита Fe_3O_4 (I) при 78° K (точка магнитного перехода I 119° K) для определения изменения структуры I при магнитном превращении. Исследование проводилось на рентгеновском диффрактометре диам. 34 *см* с использованием фотографич. регистрации и Г.—М.-счетчика; излучение Fe-K_α. В экспериментах использовались маленькие монокристаллы I, выращенные по ранее описанному методу (Smiltens J., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 990), в виде куба или шара; их максим. размеры 0,3 *мм*. Охлаждение достигалось обливанием образцов жидким азотом. Для исследования доменной структуры монокристаллов во время рентгенографич. съемок к образцам прикладывалось магнитное поле; при этом использовался постоянный магнит с полюсами, обеспечивающими гомог. магнитное поле (до 3200 *э*). На основании исследования расщепления и формы рефлексов (800), (440) и (444) при различной т-ре и различном направлении магнитного поля (и без него) установлено наличие в монокристалле I шести различных возможных ориентаций доменов при т-рах ниже точки перехода. Это находится в соответствии с более ранними заключениями авторов (РЖХим, 1953, 1392), предполагавших у низкотемпературной формы ромбич. (или еще менее симметричную) ячейку с осью *c*, совпадающей с направлением ребра куба и с осями *a* и *b*, направленными по диагоналям граней куба. Это согласуется также с ранее высказанным предположением (Verwey E. J. W., Haayman P. W., Physica, 1941, 8, 979; Verwey E. J. W. и др., J. Chem. Phys., 1947, 15, 181), что магнитный переход связан с упорядочением Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрич. положениях шпинельной структуры. Выводы работы находятся в противоречии с ранее опубликованными данными (РЖХим, 1954, 40905), согласно которым у I при 78° K предполагается ромбоэдрич. ячейка. Р. О.

9116. **К вопросу о структуре окиси, образующейся на поверхности алюминия.** **Белецкий М. С.,** Докл. АН СССР, 1953, **91**, № 1, 89—91

Изучался механизм окисления Al в обычных условиях и фазовый состав образующихся на его поверхности окисных пленок: велись наблюдения над взаимодействием окислов с водой и водяным паром в течение 10 суток и рентгенографич. и электронографич. иссле-

дования соответствующих продуктов. Объектами изучения являлись γ-окись, получающаяся прокаливанием дисперсного $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (бемита), и продукт весьма тонкого измельчения и изотермич. окисления Al (медицинская пудра), близкий по фазовому составу к окисной пленке, образующейся на Al при обычном окислении. γ-окись, образовавшаяся прокаливанием при 480 и 600°, поглощает соответственно 21 и 18% воды. Прокаливание при 800° снижает способность поглощения до 5%. Столь же слабо адсорбирует влагу и медицинская пудра. Для удаления влаги необходимо нагревание до 105° и выше. Поглощение влаги приводит к образованию на поверхности кристалликов гидроокисей: бемита $Al_2O_3 \cdot H_2O$, и байерита $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Понижение адсорбционной способности γ-окиси с повышением т-ры прокаливания связано с укрупнением кристалликов и уменьшением уд. поверхности. Гидроокиси образуются из мономолекулярных слоев Al_2O, покрывающих частицы медицинской пудры. Предположение, что на поверхности Al должны прочно удерживаться лишь те ионы O^{2-}, которые адсорбированы и непосредственно соприкасаются с атомами Al, подтверждается ранее опубликованными данными (Gerding H., Z. phys. Chem., 1930, **B11**, № 1, 1) изучения фотоэффекта при облучении Al УФ-лучами; окисление Al кислородом воздуха, впущенного в вакуумную установку, перемещало порог чувствительности в сторону коротких волн и вызывало уменьшение фототока. Откачка воздуха из установки удаляла молекулы O_2, непрочно удерживавшиеся атомами Al; при этом фототок хотя и увеличивался, но не достигал прежней величины. И. Р.

9117. **Радиокристаллография. Дефренн** (La radiocristallographie. Defrenne G.), Philips Ind., 1955, 5, № 24, 23—25 (франц.)

Обсуждается вопрос об измерении абсорбции рентгеновского излучения неизвестного спектрального состава пластинками Al толщиной 1, 2, 3 *мм* и т. д. при расстоянии дозиметра от фокуса 50 *см*. Описаны 3 способа графич. изображения полученных результатов в зависимости от толщины слоя для различных электрич. режимов трубки: 1) изображение абс. (действительно измеренных) доз; 2) изображение относительных доз, где по оси ординат откладывается процент этих величин по отношению к величинам, соответствующим вакуумным условиям, что позволяет по наклону кривых производить сравнение мягких и жестких излучений; 3) изображение в полулогарифмич. масштабе, что позволяет оценивать чистоту излучения по отклонению от линейной зависимости. Графики показывают, что в результате поглощения излучение монохроматизируется. На основе анализа пропущенного излучения автор разработал новый метод анализа в-ва. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 39550. Н. Ш.

9118. **Число рентгеновских диффракционных групп. Новацкий** (Number of x-ray diffraction groups. Nowacki Werner), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1172 (англ.)

Дискуссионная статья (РЖХим, 1955, 7056). О. Г.

9119. **Кристаллографический формализм. Ответ на письмо Новацкого: «Число рентгеновских диффракционных групп». Уэст** (Crystallographic formalism IB: Reply to Nowacki's letter «The number of x-ray diffraction groups». West C. D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1172—1173 (англ.)

Дискуссионная статья (реф. 9118).

9120. **Краевые эффекты рассеяния рентгеновых лучей в кристаллах. Яворский И. В.,** Кристаллография, 1955, № 4, 183—187

Рассмотрено влияние малых размеров кристаллов («недостроенности») на диффракционную картину для структур, характеризуемых объемноцентрированной решеткой. Показано, что должны наблюдаться отступления от законов погасаний, рассчитываемых с помощью обычного структурного множителя, и что отношение интенсивности селективного отражения к «запрещенному» должно зависеть от числа атомов. При нескольких десятках атомов в направлении «недостроенности» кристалла интенсивность «запрещенных» максимумов ослаблена по сравнению с нормальными в тысячу и десятки тысяч раз. М. У.

9121. **Ориентировка кристаллических осколков с помощью рентгенограмм вращения. Руф** (Orientation of single-crystal fragments by means of X-ray rotation photographs. Roof Raymond B., Jr), Acta crystallogr., 1955, 8, № 7, 434—439 (англ.)

Описывается метод ориентировки неограненных кристаллов по трем рентгенограммам. Положение двух векторов обратной решетки определяет собой положение соответствующей плоскости обратной решетки или, другими словами, положение соответствующей кристаллографич. зоны. Введение этих векторов в экваториальную плоскость эквивалентно вертикальной установке оси зоны. Основываясь на этом, можно по трем рентгенограммам вращения ориентировать кристалл. Первая рентгенограмма вращения получается с произвольно ориентированного кристалла при нулевых установках дуг гониометрич. головки, вторая — при некотором известном повороте по одной из дуг головки, третья — также при известном повороте, но по другой дуге. Показано, как по характеру смещения пятен рентгенограммы определить направление поворота. Приведены номограммы для определения углов поворота кристалла по дугам головки. Время, затрачиваемое на ориентировку, определяется в основном временем получения необходимых рентгенограмм. Дезориентировка кристалла не должна превышать 20°, а величина периода вдоль оси зоны 20A. М. У.

9122. **Действие границы на интенсивность отраженных от кварцевой пластинки рентгеновских лучей. Фукусима** (A boundary effect on the intensity of X-rays reflected from a quartz plate. Fukushima Einosuke), Acta crystallogr., 1954, 7, № 5, 459—460 (англ.)

Из бразильского кварца, свободного от двойников и дефектов, вырезались нормально к осям *X*, *Y* и *Z* тонкие плоскопараллельные пластинки различной толщины. Измерялась интенсивность прошедших через пластинку отражений $Mo\text{-}K_\alpha$ от различных кристаллографич. плоскостей. Приводятся только результаты, полученные от *Z*-пластинок, так как эффекты почти одинаковы во всех случаях. Половина одной из граней (0001) кварцевой пластинки ($d = 0{,}98$ *мм*), предварительно шлифованной с обеих сторон карборундом *FFF*, покрывалась парафином и затем протравливалась 45%-ной HF на глубину (~0,012 *мм*), сравнимую с флюктуациями толщины пластинки. Интенсивность отражения I_4 от непротравленной (шлифованной) части пластинки почти в 3 раза превосходила интенсивность I_p отражения от протравленной части. Кроме того, наблюдалось необычно сильное возрастание интенсивности I_b вблизи границы с максимумом точно в положении границы. При измерении интенсивности проходящего через пластинку отражения (12̄10) никакого возрастания интенсивности на границе не обнаруживается, хотя I_4 значительно больше I_p. Не обнаружено никакого граничного эффекта при съемке различных образцов по Брэггу (на отражение). На основании результатов предыдущих работ автора (Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Japan, 1935, **14**, 1105, 1199; 1936, **15**, 1) изложен-

ные в статье факты объяснены возникновением на границе между травленой и нетравленой частями поверхности очень больших градиентов напряжений в направлении S, параллельном пластинке и нормальном к границе, и отсутствием или очень малой величиной градиента в направлениях, нормальных к S. А. Е.

9123. **К вопросу о полиморфизме салицилового альдегида. Уразовский С. С., Кондратенко Б. П.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, 79—82

Исследовалась температурная зависимость поверхностного натяжения расплавленного салицилового альдегида (I) в интервале от —10 до +3°. Ранее С. С. Уразовским и П. М. Четаевым (Докл. АН СССР, 1949, **67**, 101) было установлено, что поверхностное натяжение расплава имеет аномалии при т-рах, соответствующих фазовым переходам (в точке плавления или полиморфного превращения отдельной модификации). Поверхностное натяжение тщательно очищ. I (плотность 1,1663—1,1665) определялось методом продавливания пузырьков воздуха. Термостатирование осуществлялось с точностью до 0,05°. При этом на кривой температурной зависимости поверхностного натяжения обнаружено два излома при +1,6 и —7,0°. Хотя отдельные кристаллич. модификации I и не были получены, наличие двух точек излома трактуется как доказательство существования двух монотропных модификаций с т-рами плавления, соответствующими точкам излома. Этим авторы объясняют разноречивость данных о т-ре плавления I. Д. Т.

9124. **Стереографическая проекция кристаллографических углов β-олова. Лейдхейсер** (The stereographic projection of the crystallographic angles of beta-tin. Leidheiser Henry, Jr), Virgini J. Sci., 1955, **6**, № 2, 94—95 (англ.)

Опубликованная ранее таблица углов β-Sn (Nicholas J. F., J. Metals, 1951, **3**, 1142) недостаточна для определения ориентации монокристаллов по лауэграммам, полученным методом задней съемки. Приняв для β-Sn значения параметров *a* 5,831 и *c* 3,182A, автор подсчитал 310 углов между плоскостями, образующими друг с другом углы <60°. Из этих углов построена стереографическая проекция, с помощью которой могут быть определены ориентировки. Н. С.

9125. **По поводу структуры однофтористой меди. Рысс И. Г.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 936—937

Подвергается сомнению метод получения и возможность устойчивого существования однофтористой меди (Ebert P., Woitinek H., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1933, **210**, 269). Автор считает, что CuF может существовать только при высоких т-рах. На основании совпадения параметров кристаллич. решетки, найденных Эбертом и Войтинеком для предполагаемого соединения CuF, с параметрами куприта автор считает, что вместо однофтористой меди была получена закись меди, которая могла образоваться при наличии примеси влаги или O. Л. Ш.

9126. **Влияние трехвалентных хлоридов на изменение кристаллической формы хлористого натрия. Сообщение I. Влияние $FeCl_3$ на изменение кристаллической формы и скорость роста кристаллов NaCl. Орлова М. П., Сысоева Е. П., Боровенская А. А., Яковлева М. Д.,** Тр. Томского ун-та, 1954, **126**, 213—220

Авторами была поставлена серия опытов, из которых вытекает, что $FeCl_3$ влияет на изменение кристаллич. формы и скорости роста NaCl уже при отношении молярных кон-ций NaCl : $FeCl_3$= 4 : 1. Изменение кристаллич. формы происходит периодически и совпадает с сингулярными точками на диаграмме электропроводности. Полученные результаты авторы объясняют, исходя из понятия о константе неустойчивости комплексных солей. NaCl и $FeCl_3$ дают ряд комплексных непрочных солей, кристаллизуясь из которых NaCl может менять свою кристаллич. форму. Распад и возникновение комплексов в р-ре меняет общую конц-ию ионов и обусловливает колебание электропроводности и периодичность изменения кристаллич. формы. З. Ф.

9127. **Метаниобат и метатанталат лития. Лапицкий А. В., Симанов Ю. П.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1201—1203

Определены параметры решеток безводн. $LiNbO_3$ (I) и $LiTaO_3$ (II) индицированием порошкограмм: I (в гексагональном аспекте) a_h5,139; c_h 13,78 A; (в ромбоэдрич. аспекте) a_r 5,470 A; α_r 56°02′20″; II a_h 5,149; c_h 13,73 A; a_r 5,459 A; α_r 56°18′. Приведены данные по порошкограммам I и II, снятым на излучении Fe-K_α. Д. Т.

9128. **К вычислению энергии решетки ионных кристаллов статистическим методом. Фрёман** (Concerning the statistical calculation of cohesive energies of ionic crystals. Fröman Per Olof), Arkiv. fys., 1955, **9**, № 1, 93—99 (англ.)

Известно, что в одноэлектронном приближении подходящей волновой функцией ионного кристалла является слейтеровский детерминант, составленный в лучшем случае из функций Хартри — Фока Φ_μ (**x**) для всего кристалла, а в несколько худшем случае — из ортогонализованных функций φ_μ (**x**), являющихся линейными комбинациями функций Хартри — Фока ψ_μ (*x*) для свободных ионов. Переход к статистич. приближению осуществляется обычно заменой в выражении для энергии кристалла функций Φ_μ (**x**) плоскими волнами. Энергия решетки *E* ионного кристалла при этом получается как относительно небольшая разность больших величин. В соответствии с идеей, принадлежащей Валлеру (не опубликовано), автор предлагает иное статистич. приближение. Оно состоит в том, чтобы, выразив *E* через функции ψ_μ (**x**), заменить последние плоскими волнами. *E* после этого получается как разность величин, сравнимых с *E*. Указываются трудности, возникающие при применении нового метода. Ш. К.

9129. **Длина свободного пробега нелокализованного экситона в атомном кристалле. Ансельм А. И., Фирсов Ю. А.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **28**, № 2, 151—159

Вычисляется длина свободного пробега *l* нелокализованного экситона, обусловленная его взаимодействием с акустической (тепловой) ветвью колебаний решетки. Волновая функция экситона вычисляется в приближении метода эффективной массы. Предполагается, что при поглощении и испускании фононов экситоном последний не возбуждается и не диссоциирует. Процессы исчезновения нелокализованного экситона в результате его локализации и рекомбинация электрона с дыркой с переходом энергии возбуждения в тепло и свет не рассматриваются. Анализ выражения для *l* показывает, что *l* экситона так же, как и электрона (дырки), обратно пропорциональна абс. т-ре, но в противоположность электрону (дырке) она зависит от энергии. Характер этой зависимости связан с отношением эффективных масс дырки и электрона и констант взаимодействия. А. Х.

9130. **К теории движения электрона в кристаллической решетке упорядоченного кристалла. Смирнов** (До теорії руху електрона в кристалічній гратці впорядкованого кристала. Смирнов А. А.)

Доповіді АН УРСР, 1955, № 1, 67—73 (укр.; резюме русс.)

Развивается теория движения электрона в кристаллич. решетке бинарного упорядочивающегося кристалла. Вычисления проводятся в приближении почти свободных электронов. Рассмотрены случаи упорядоченного и частично упорядоченного кристаллов с объемноцентрированной и гранецентрированной куб. решетками. А. Х.

9131. **Спин-орбитальная связь в зонной теории — таблицы характеров для некоторых «двойных» пространственных групп. Эллиотт** (Spin-orbit coupling in band theory — character tables for some «Double» space groups. Elliott R. J.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 2, 280—287 (англ.)

Исследовано влияние спин-орбитального взаимодействия на свойства симметрии волновых функций в кристалле, когда гамильтониан электрона инвариантен относительно трансляций и вращений вокруг определенных осей. Благодаря тому, что группа вращений может быть представлена матрицами двумя способами, возможно построить двойную группу, позволяющую учесть и спин. При этом метод Бете и Опеховского (Bethe H. A., Ann. Physik, 1929, **3**, 133; Opechowski W., Physica, 1940, **7**, 552), развитый для точечных групп, распространен на случай пространственных групп. Построены таблицы характеров для простой, гранецентрированной и объемноцентрированной кубич. решетки, решетки типа алмаза и гексагональной с плотной упаковкой. Рассмотрено вырождение, связанное с симметрией относительно обращения времени, отмеченное Вигнером (Wigner E., Göttingen Nachr., 1932, 546), и расщепление вырожденных состояний, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием. К. Т.

9132. **Дихроизм в инфракрасных лучах и структура кристаллов. Матье** (Dichroisme infrarouge et structure cristalline. Mathieu Jean-Paul), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 3, 219—231 (франц.)

Критический обзор. Кратко рассмотрены основы электромагнитной и квантовой теорий распространения ИК-волн в поглощающих кристаллах. Специально рассмотрен вопрос об исследовании структуры кристаллов (ориентации молекул, комплексных ионов и атомных групп) методом изучения фундаментальных частот в поляризованном свете. Приведены результаты новейших работ по исследованию различных в-в. Библ. 81 назв. А. Х.

9133. **Дефекты решетки, созданные облучением, и диффузионные процессы в благородных металлах. Зегер** (Bestrahlungsfehlordnung und Diffusionsvorgänge in Edelmetallen. Seeger A.), Z. Naturforsch, 1955, **10a**, № 3, 251—253 (нем.)

Краткая сводка результатов сравнительного анализа эксперим. данных по образованию дефектов решетки в результате облучения твердых тел ионизирующими частицами и по механизму процессов восстановления после пластич. деформации и закалки металлов и сплавов. Из имеющихся эксперим. данных вычислены энергии активации *E* (в *эв*) диффузионных процессов в Cu, Ag и Au. *E* образования вакансии соответственно равны 0,9; ~0,8 и 0,67; *E* самодиффузии: 2,09; 2,00 и 1,96; *E* диффузии междоузельных атомов: 0,7; 0,6 и 0,7; *E* диффузии вакансий: 1,19; ~1,2 и 1,29. А. Х.

9134. **Значение константы Маделунга для решетки хлорида натрия. Критический обзор. Эмерслебен** (Der Wert der Madelungkonstanten des Steinsalzgitters. Kritische Zusamenfassung. Emersleben O.), Wiss. Z. Univ. greifswald. Math.-naturwiss. Reihe, 1953/1954, **3**, № 8, 607—617 (нем.)

Обзор методов и результатов вычисления константы Маделунга. Библ. 33 назв. А. Х.

9135. **Ядерная спиновая релаксация, обусловленная трансляционной диффузией. Торри** (Nuclear spin relaxation by translational diffusion. Torrey H. C.), Phys. Rev., 1953, **92**, № 4, 962—969 (англ.)

Для более точного решения задачи о ядерной спиновой релаксации в конденсированных телах, обусловленной трансляционной диффузией, используется микроскопич. теория. Исходные данные для решения задачи взяты из общей теории ядерной магнитной релаксации в жидкостях, развитой на основе макроскопич. представлений (Bloembergen N. и др., Phys. Rev., 1948, **73**, 679). Предполагается, что эта теория для случая трансляционной диффузии является лишь полуколичественной. Исследуются случаи изотропной и решеточной диффузии и выводятся ф-лы для времени релаксации в каждом из этих случаев. Предполагается, что из сопоставления произведенных теоретич. расчетов с эксперим. данными можно получить некоторые сведения о деталях микроскопич. процесса диффузии. Н. Б.

9136. **Ядерная спиновая релаксация, обусловленная трансляционной диффузией. II. Диффузия в объемноцентрированной кубической решетке. Торри** (Nuclear spin relaxation by translational diffusion. II. Diffusion in a B. C. C. lattice. Torrey H. C.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 3, 690 (англ.)

Производится подсчет времени спин-решеточной релаксации, обусловленной решеточной диффузией для случая объемноцентрированной кубич. решетки. Уточнены некоторые параметры предыдущей работы. Результаты могут быть применены для исследования самодиффузии в металлич. Li. Н. Б.

9137. **Зависимость коэффициента интерметаллической диффузии от концентрации. Мидзуно, Огава, Хироне** (Dependence of the intermetallic diffusion coefficient upon concentration. Mizuno Joji, Ogawa Shiro, Hirone Tokutaro), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 6, 961—966 (англ.)

Предложен способ измерения коэфф. интерметаллич. диффузии. На поверхность одного металла электролитически наносят тонкий слой другого металла. В процессе взаимной диффузии этих металлов рентгенографическим методом измеряют изменение постоянной решетки, что позволяет следить за изменением конц-ии металлов на поверхности со временем и вычислить коэфф. диффузии. Описанным методом измеряют коэфф. диффузии в системе Cu — Ni при 800, 900 и 1000°. Ш. К.

9138. **Механизм интерметаллической диффузии. Слифкин, Томидзука** (Mechanism of intermetallic diffusion. Slifkin L., Tomizuka C. T.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 836—837 (англ.)

Предложен способ, с помощью которого в некоторых диффузионных системах можно установить, какой механизм диффузии имеет место: атомных вакансий (АВ) или междуузельных атомов (МА). В упорядоченном бинарном сплаве, где каждый атом окружен только атомами другого сорта, создается градиент конц-ии радиоактивных изотопов компонентов. Если движутся АВ, то коэфф. диффузии обоих компонентов должны быть одинаковыми. Если же диффузия осуществляется движением МА, то компоненты диффундируют независимо друг от друга, что при большом различии между атомами компонентов может привести к неодинаковости их коэфф. диффузии. Таким образом, если атомы компонентов сплава заметно отличаются по своим свойствам (массе и т. д.), то равенство или неравенство коэффициентов диффузии компонентов показывает, что в сплаве имеет место соответственно механизм АВ или механизм МА. В настоящее время этим способом изучаются β-латунь и сплав In-Sb. Ш. К.

9139. О форме пор, возникающих при взаимной диффузии металлов. Гегузин Я. Е., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 2, 255—257

Исследована форма пор, возникающих при односторонней диффузии металла А в В (РЖХим, 1955, 11204; реф. 9140). Ожидалось, что в связи с униполярностью процесса диффузии металл А обогащается вакансиями, конц-ия которых значительно превосходит равновесную при данной т-ре. Образующаяся при этом система рассматривается как пересыщ. р-р вакансий в металле, из которого выпадает фаза, отвечающая вакансиям, т. е. поры. Эти поры должны иметь форму, определяемую согласно правилу Кюри — Вульфа анизотропией коэфф. межфазного поверхностного натяжения на границе выпадающая фаза — р-р, т. е. форму «отрицательных кристаллов» с симметрией решетки, в которой они выпадают. Опыты производились над образцами системы α-латунь — медь и Cu — Ni. Металлографически, путем последовательного сошлифовывания слоев установлено, что в исследованных системах, в соответствии с предположениями, поры имеют форму кубиков. Выяснены некоторые детали процесса появления «отрицательных кристаллов». Я. Г.

9140. Самодиффузия и гетеродиффузия в неоднородных пористых телах (Промежуточные состояния при спекании неоднородных пористых тел). Пинес Б. Я., Гегузин Я. Е., Ж. техн. физики, 1953, **23**, № 9, 1559—1572

Исследована взаимосвязь процессов гетеро- и самодиффузии в пористых телах. Образцы состояли из 7 проволок одинакового диаметра, из коих одна (Ni или Cu) располагалась в центре, а шесть остальных (соответственно Cu или Ni) располагались вокруг центральной. Полученный таким образом жгут обжимался Cu- или Ni-трубкой. Образцы различное время отжигались при 1040°, после чего металлографически исследовалось их сечение, перпендикулярное оси жгута. Наблюдается односторонняя диффузия Cu в Ni, приводящая к образованию мелкой пористости в Cu-проволоках. После развившейся диффузии Cu в Ni наблюдается постепенное спекание образцов, заключающееся в уменьшении отдельных пор. Образование пор, по мнению авторов, служит наглядным подтверждением предложенного Френкелем (Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945) вакансионного механизма диффузии и самодиффузии. Наблюденные состояния образцов в работе трактуются как промежуточные состояния в процессе достижения системой термодинамич. равновесия. В рамках конфигурационного приближения теории твердых р-ров рассмотрена задача о направлении преимущественной диффузии. Сравнивая изменение свободной энергии, связанное с переходом n атомов из компонента А в компонент В (ΔF_A) и с переходом n атомов из компонента В в компонент А (ΔF_B) авторы приходят к соотношению: $\Delta F = \Delta F_A - \Delta F_B \simeq n\,(u_{BB} - u_{AA})/2$, где $u_{AA} = -2Q_A/N$; $u_{BB} = -2Q_B/N$; Q_A и Q_B—теплоты испарения компонентов А и В. На основании этого соотношения высказано правило: всегда диффундируют атомы компонента, обладающего меньшей скрытой теплотой испарения. Я. Г.

9141. О диффузии сурьмы и олова в полупроводниковом соединении SbZn. Болтакс Б. И., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 5, 901—903

Методом радиоактивных индикаторов исследована диффузия изотопов Sb^{124} и Sn^{113} в монолитные крупнокристаллич. слитки полупроводникового SbZn. Температурная зависимость коэфф. диффузии D для Sb и Sn в интервале $\sim 590-750°$ K описывается ф-лой: $D = D_{01}\exp(-E_1/kT) + D_{02}\exp(-E_2/kT)$ со следующими значениями постоянных (D в *см*^{2} *сек*$^{-1}$, E в *эв*): для Sb $D_{01} = 30$, $E_1 = 1{,}8$, $D_{02} = 4\cdot 10^{-11}$, $E_2 = 0{,}2$; для Sn $D_{01} = 2{,}3$, $E_1 = 1{,}56$, $D_{02} = 3{,}2\cdot 10^{-9}$, $E_2 = 0{,}357$. Переход из одной температурной области в другую происходит резко и при одной и той же т-ре $\sim 400°$ C для Sb и Sn. Резкий излом прямых $\lg D = f(1/T)$ указывает, по мнению автора, на различные механизмы диффузии при т-рах ниже и выше $\sim 400°$ C. Высказаны два предположения: 1) при переходе через $\sim 400°$ C структурно-чувствительная диффузия начинает играть меньшую роль, чем объемная; 2) при $\sim 400°$ C происходит полиморфное превращение SbZn. Ч. М.

9142. Перемещение междуузельных атомов и вакансий в Cu_3Au и меди. Бринкман, Диксон, Мичан (Interstitial and vacancy migration in Cu_3Au and copper. Brinkman J. A., Dixon C. E., Meechan C. J.), Acta metallurgica, 1954, **2**, № 1, 38—48 (англ.; резюме франц., нем.)

Исследованы дефекты в решетках Cu_3Au и Cu, полученные различными методами (закалка, облучение, холодная обработка). Природа этих дефектов и влияние их на процесс упорядочения изучались путем измерения электросопротивления в зависимости от т-ры закалки, времени отжига и облучения. Закалка образцов Cu_3Au от различных т-р показывает, что в этом случае среди дефектов преобладают атомные вакансии (АВ), которые довольно подвижны при 150°. Скорость процесса упорядочения определяется конц-ней АВ. Облучение Cu_3Au пучком электронов с энергией 1 *Мэв* приводит к повышению упорядоченности при отжиге в интервале 100—150°. Так как междуузельные атомы (МА) не могут содействовать повышению порядка, этот факт, очевидно, вызван перемещением АВ. В Cu_3Au, подвергнутой циклотронному облучению протонами с энергией 9 *Мэв* и интенсивностью пучка $5\cdot 10^{17}$ протонов на 1 *см*^{2}, отмечаются две области отжига: 1) при —30 и 2) при +130°. Первая область, не связанная с упорядочением, обусловлена перемещением МА, вторая — перемещением АВ, не аннигилировавших с МА. Циклотронное облучение чистой Cu дает только одну область отжига: вблизи —30°, с энергией активации 0,7 *эв*. Второй области отжига не обнаружено, так как дефекты обоих видов образуются в равных кол-вах и аннигилируют друг с другом. При холодной обработке меди образуется больше АВ, чем МА, и поэтому обе области отжига наблюдаются одинаково хорошо. Характеризующие их энергии активации соответственно равны 0,7 и 1,19 *эв*. Высказано предположение, что области отжига обусловлены передвижением МА и АВ, и указывается на различие в энергии образования МА в решетке Cu и Au. П. С.

9143. Количественное исследование поверхностной диффузии калия на кварце. Вегенер (Quantitative Untersuchungen der Oberflächendiffusion von Kalium auf Quarz. Wegener Horst), Z. Phys., 1954, **139**, № 4, 464—483 (нем.)

Исследован процесс роста кристалов K, осаждаемого из пара в спец. герметич. кювете на предварительно отожженную в вакууме поверхность кварца. Наблюдения проводились сквозь стенку кюветы с помощью микроскопа. K осаждается либо в виде круглых капелек переохлажденной жидкости, либо в виде твердых кристаллов. Последние растут, поглощая в-во окружающих их капелек в основном за счет поверхностной диффузии. При этом вокруг каждого кристалла образуется «дворик» кристаллизации радиуса Ф(t)/2, свободный от капелек. Выведено ур-ние для поверхностной плотности ρ адсорбированного металла внутри дворика, которое решается приближенно в предположении, что радиус центрального кристалла постоянен и величина Ф(t) практически не меняется за время

перемещения одного атома от периферии дворика к кристаллу (стационарный процесс). Решение дает вид функции Φ(t). Развитая на этой основе теория, хорошо подтверждающаяся соответствующими экспериментами, позволяет определить общий диффузионный поток, направленный вдоль поверхности к растущему кристаллу, и среднее расстояние, на которое диффундирует атом К, $\bar{r}=(\pi/2)\sqrt{D\cdot\tau}$ (τ— среднее время пребывания атомов в адсорбционном слое), а также температурные зависимости этих величин. При 20° общий диффузионный поток равен $(5{,}2\pm0{,}4)\cdot10^{-15}$ *г/сек*, с увеличением т-ры он уменьшается, обращаясь в нуль при т. пл. К (63,5°). Величина $\bar{r}$ экспоненциально уменьшается с т-рой; при 20 и 60° $\bar{r}$ соответственно равно 235 и 30 μ. Зародыши новой фазы фиксированы в определенных точках поверхности кварца, так что в различных опытах капельки и кристаллы возникают на одних и тех же местах. Каждому отдельному зародышу К принадлежит своя, характерная для него т-ра «замерзания» T_k. Если конденсация пара осуществляется при т-ре $T>T_k$, то данный зародыш становится центром образования капельки переохлажденного металла, если же $T<T_k$, то на нем образуется твердый кристалл. Для данной кюветы т-ры замерзания большинства зародышей равны 0—6°. В. Б.

9144. Влияние сверхвысокой частоты на процесс кристаллизации. I. Х и р а н о (**塩類溶液の結晶發生に及ぼす超高周波の影響. 第1報. 平野康一**), **日本化學雜誌**, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 9, 701—704 (япон.)

Установлено, что рост кристаллов, образующихся из пересыщ. р-ров различных неорганич. солей, ускоряется под действием электрич. полей сверхвысокой частоты (длина волны 20—30 *см*). В случае р-ров KCl, KNO_3, $K_2Cr_2O_7$ и $(NH_4)_2C_2O_4$ эффективная $\lambda\approx20$ *см*, а в случае $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4\cdot5H_2O$ и $KAl(SO_4)_2\cdot12H_2O$ 30 *см*.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 6, 3093 T. Katsurai

9145. Теплопроводность сплавов индий-таллий при низких температурах. С л а д е к (Thermal conductivity of indium-thallium alloys at low temperatures. S l a d e k Ronald J.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 4, 902—915 (англ.)

В интервале 1,3—4,2° К измерена зависимость теплопроводности K ряда сплавов In-Tl от т-ры и от величины магнитного поля. Исследовано 7 образцов с содержанием Tl от нуля до 50 ат. %. Результаты, относящиеся к K в нормальном состоянии K_n, подтверждают выводы одноэлектронной теории. Результаты измерений K в сверхпроводящем состоянии K_s согласуются с гипотезой о том, что электроны в «сверхпроводящей фазе» не переносят тепло и не рассеивают фононов. При увеличении конц-ии Tl, во-первых, уменьшается K_s, а во-вторых, изменяется соотношение между K_s и K_n. При т-рах $T<T_{кр}$ в образцах, содержащих 5 и 10 ат. % Tl, как и в чистом In, $K_n(T)>K_s(T)$, а в образцах с более высокой конц-ией Tl, наоборот, $K_n(T)<K_s(T)$. Эффекты продольного и поперечного магнитных полей одинаковы: в образцах, содержащих 15 и более ат. % Tl, изотермич. разрушение сверхпроводимости полем сопровождается максимумом теплосопротивления $1/K$. Последнее в промежуточном состоянии больше, чем $1/K$, вычисленное по ф-ле для смеси нормальной и сверхпроводящей фаз. Возможно, что добавочное теплосопротивление вызвано рассеянием фононов на границах обеих фаз. Ш. К.

9146. Тепло- и электропроводности твердых тел при низких температурах. У а й т, В у д с (Thermal and electrical conductivities of solids at low temperatures. W h i t e Guy K., W o o d s S. B.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 2, 58—73 (англ.)

Описывается устройство для измерения электро- и теплопроводности твердых тел при т-рах от 2 до ~300° К и сообщаются некоторые результаты измерений. Подтверждено наличие минимума электросопротивления ρ меди, содержащей малые добавки Ge и Fe. Большое остаточное сопротивление, низкотемпературный (при 18° К) минимум ρ и заметное отклонение от правила Матиссена найдено у образца Bi, содержащего различные примеси (⩽0,03%). Электропроводность Be вплоть до ~50° К не изменяется с ростом т-ры. Электронная теплопроводность K_e больше теплопроводности решетки K_g в образцах Cu+0,02%Ge и Cu+0,0043%Fe, а в случае Be и Cu + 0,056% Fe при низких т-рах K_e и K_g одного порядка. Отделить K_e от K_g позволяет различие в их температурной зависимости. Теплопроводность Ge с увеличением т-ры сначала (при низких т-рах) растет как $T^{2,9}$, затем проходит через максимум, а в интервале 35—160° К убывает пропорционально $T^{-1,3}$. Ш. К.

9147. Зависимость тепловых колебаний иона Cl^- в кристаллах NaCl, KCl и RbCl от кристаллографических направлений. К о р х о н е н (The dependence of the thermal vibration of the Cl^--ion in NaCl, KCl, and RbCl crystals on the crystallographic directions. K o r h o n e n U.), Acta metallurgica, 1954, **2**, №5, 713—717 (англ.; резюме франц., нем.)

Определены атомные факторы рассеяния для иона Cl^- в кристаллах NaCl, KCl и RbCl для отражений *h*00 и *hhh*. Использованы значения структурных постоянных, экспериментально определенные Васастьерна (Wasastjerna J. A., Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math., 13, 1946, 5). Анализируя возможные ошибки, автор пришел к заключению, что найденное им расхождение кривых зависимости атомных факторов от углов рассеяния для отражений *h*00 и *hhh* вызвано не ошибками определения, а анизотропией колебаний иона Cl^-. Так как рассматриваемые кристаллы имеют куб. симметрию, то такой эффект должен быть связан с ангармонизмом тепловых колебаний, который, таким образом, может быть измерен рентгенографически. Г. Э.

9148. Эффект комбинационного рассеяния в твердых телах. М е н з и с (Raman effect in solids. M e n z i e s A. C.), Repts. Progr. Phys., 1954, **16**, 83—107 (англ.)

Обзор теоретич. и эксперим. работ. Подробно рассмотрены кристаллы галогенидов щел. металлов. Библ. 218 назв. А. Х.

9149. Замечание об оптических постоянных меди. Г и в е н с (Note on the optical constants of copper. G i v e n s M. P a r k e r), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 3, 229—230 (англ.)

Методом Друде измерены оптич. постоянные Cu в зависимости от длины волны. Результаты автора отличаются от результатов предыдущих измерений (РЖХим, 1955, 3375, 3376). Основное отличие заключается в заметном росте коэфф. поглощения *k* с увеличением длины волны выше 7000 А, а также в отсутствии наблюдавшегося ранее в области 5000—6000А быстрого изменения *k*. Последнее приписано отсутствию окисной пленки на образце Cu, который напылялся в высоком вакууме. Сделан вывод о необходимости более тщательных измерений оптич. постоянных Cu. Ш. К.

9150. Приготовление пленок окиси алюминия и их свойства в инфракрасной области спектра. Г а р р и с (Preparation and infrared properties of aluminum

oxide films. Harris Louis), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 1, 27—29 (англ.)

Исследованы оптич. свойства изолированных пленок Al_2O_3 толщиной до 250 A, полученных частичным анодным окислением Al-фольги и последующим растворением Al-подложки в HCl. Пропускание и коэфф. отражения таких пленок измерены в области 1,5—15 μ. Из результатов измерений вычислены показатель преломления n и коэфф. поглощения k. Величина n уменьшается с увеличением толщины пленки и имеет миним. значение в области ~ 9 μ (1,63—1,26 в зависимости от толщины). Величина k не зависит от толщины и имеет максим. значение при ~ 15 μ. Ч. М.

9151. **Спектр поглощения в тонких слоях бромистого таллия. Фоменко А. С., Семенов В. В.,** Сб. Физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, 5, 67—72

Методом дифференциальных спектров исследовано оптич. поглощение фотохимически окрашенного TlBr в области 340—760 *мμ*. Тонкие ($36{,}8 \cdot 10^{-5}$—$20{,}78 \cdot 10^{-4}$ *см*) слои TlBr между кварцевыми пластинками получали нагреванием KBr в течение $^1/_2$ часа при т-ре плавления (460°) и охлаждением в течение 6—8 час. Для устранения первичных центров препараты отжигали 2 часа при 200°. Кривая поглощения незасвеченных слоев TlBr имеет крутой спад в сторону длинных волн в области от 340 до 410—420 *мμ* (граница собственного поглощения). В области 420—760 *мμ* поглощение весьма мало и тонкая структура отсутствует. Кривая поглощения засвеченных слоев имеет тонкую структуру с рядом максимумов во всей области 340—760 *мμ*. Положения максимумов такие же, как в спектре поглощения засвеченного AgBr. Ч. М.

9152. **Исследование линий поглощения «зеленой серии» Cu_2O при низких температурах. Никитин, Рейсс, Перни** (Étude des raies d'absorption de la «série verte» de l'oxyde cuivreux Cu_2O aux très basses températures. Nikitine Serge, Reiss René, Perny Guy), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 5, 505—507 (франц.)

Исследование «зеленой серии» продолжено (РЖХим, 1955, 15836) на тонких (15—25 μ) весьма прозрачных пластинках Cu_2O, полученных поверхностным окислением пластины электролитич. Cu и отделением слоя Cu_2O травлением. Линии «зеленой серии» измерены при т-ре кипения гелия, водорода и азота и при 196° K. Результаты при т-ре кипения N_2 с точностью до 1 A совпадают с полученными в цитированной работе. Длины волн трех первых линий ($n = 2$, 3 и 4) равны соответственно в He: 5468,1; 5417,1; 5401, 9; в H_2: 5468,1; 5416,8; 5402; при 196° K: 5583; —; —. Волновые числа линий удовлетворяют ф-лам: при т-ре кипения He и H_2: $\nu_n = 18598 - 1242/n^2$ $см^{-1}$ ($n = 2$, 3, 4); при т-ре кипения N_2: $\nu_n = 18514 - 1252/n^2$ $см^{-1}$ ($n = 2$, 3, 4). А. Х.

9153. **Опыты по электролюминесценции. Уэймаут, Биттер** (Experiments on electroluminescence. Waymouth John F.), Bitter Francis), Phys. Rev., 1954, 95, № 4, 941—949 (англ.)

Исследовано влияние быстрого изменения величины постоянного электрич. поля на электролюминесценцию фосфоров ZnS-(Cu, Pb) и ZnS-(Cu, Pb, Mn). Путем микроскопич. исследования изолированных зерен фосфора выяснено, что люминесценция локализована в отдельных «точках» зерна. Эти точки расположены: 1) либо на границе двух сросшихся друг с другом микрокристаллов, 2) либо на концах игольчатых кристаллитов. Точки 1-го типа более часты и дают более яркое свечение. Каждая точка дает только одну вспышку за период, причем точки 1-го типа — в момент, когда электрич. поле перпендикулярно поверхности раздела зерен, а точки 2-го типа — когда поле параллельно оси кристаллита. Высказано предположение, что локализация свечения есть результат повышения напряженности электрич. поля в отдельных точках за счет неоднородности строения самого кристалла. Возбуждение центров идет преимущественно путем ионизации, а рекомбинация и свечение происходят при соответствующем изменении электрич. поля. А. М.

9154. **Связь между электронной эмиссией и люминесценцией возбужденных кристаллов. Леппер** (Der Zusammenhang von Elektronenemission und Lumineszenzerscheinungen angeregter Kristalle. Lepper J.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 1, 47—52 (нем.)

Произведено параллельное исследование эмиссии электронов (РЖХим, 1955, 7084) и люминесценции фосфоров $CaSO_4$-Mn (1%) и NaCl-Ag (1,5%) и чистого $CaSO_4$. Монокристаллы NaCl-Ag или таблетки прессованного $CaSO_4$-Mn или $CaSO_4$ возбуждали рентгеновскими лучами и помещали в спец. устройство, где эмиссию одной поверхности кристалла измеряли Г.—М.-счетчиком, а фосфоресценцию противоположной — фотоумножителем. Опытами по влиянию электрич. поля и длины волны на эмиссию установлено, что импульсы счетчика вызываются не фотоэффектом под влиянием излучения фосфоресценции, а отрицательными частицами из кристалла. Эмиссия и фосфоресценция фосфоров затухают по одинаковым гиперболич. законам с равными для каждого из фосфоров показателями затухания (для $CaSO_4$-Mn $I = I_0 t^{-a}$, для NaCl-Ag $I = I_0(c + t)^{-n}$). На кривых температурного высвечивания в интервале от —150 до +200° максимумы эмиссии и свечения наблюдаются при одинаковых т-рах. Чистый $CaSO_4$ не люминесцирует, но его максимум термоэмиссии имеет такую же высоту, форму и положение, как и в случае $CaSO_4$-Mn, т. е. эмиссия не зависит от присутствия центров свечения. Предложен механизм эмиссии из возбужденных кристаллов. Электроны термически переходят с уровней прилипания в зону проводимости и совершают оттуда излучательный переход на уровни активатора (если он присутствует). Ничтожная часть электронов из зоны проводимости диффундирует на поверхностные уровни (Bardeen J., Phys. Rev., 1947, **71**, 717), откуда, за счет тепловой энергии, электроны преодолевают работу выхода и эмиттируют из поверхности. Последнее возможно из-за низкой работы выхода многих кристаллов (0,53 *эв* для NaCl), которая еще более понижается на искажениях решетки и под адсорбированными пленками газов. Ч. М.

9155. **Характеристики флуоресценции смешанных органических кристаллов. Райт** (Fluorescence characteristics of mixed organic crystals. Wright G. T.), Proc. Phys. Soc., 1953, **A66**, № 9, 777—783 (англ.)

Измерены парц. квантовые выходы флуоресценции компонентов в смешанных кристаллах антрацен — нафталин (10^{-8}—1,0 моля антрацена на 1 моль нафталина) при возбуждении УФ-лучами с λ 2540 A и α-частицами с энергией 5 *Мэв*. Эксперим. данные удовлетворительно объясняются, исходя из предположения резонансного обмена энергией между молекулами органич. кристаллов. Частота переноса энергии такова, что до ее излучательного или теплового рассеивания она проходит в среднем по цепочке из $\sim 10\,000$ молекул ($M = \nu\tau$, где ν — средняя частота переноса энергии, τ — эфф. время распада); из-за случайного характера переноса расстояние миграции порядка $\sqrt{M}$. Ч. М.

9156. **Инфракрасная фосфоресценция германия при низких температурах. Кеслер** (Ultrarotes Phosphoreszenzlicht aus Germanium bei tiefen Temperaturen.

Keßler R.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 1, 87—88 (нем.)

Монокристалл Ge, охлажденный до —183° при одновременном облучении прерывистым ИК-светом (15 *гц*, 1,9—2,8 μ), обнаруживает при последующем нагревании и продолжающемся облучении в интервале т-р приблизительно от —150 до —70° резкое увеличение пропускания, приписанное ИК-фосфоресценции. Если нагревание охлажденных кристаллов производится в темноте, то свечения не наблюдается. Явление интерпретируется как результат высвобождения электронов, локализовавшихся в процессе возбуждения при охлаждении, одновременно под воздействием нагревания и ИК-излучения. П. Ф.

9157. Спектр электронных уровней захвата в щелочно-галоидных кристаллофосфорах. Лущик Ч. Б., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 6, 687

Методом термич. высвечивания в интервале 130—500° К с постоянной скоростью нагрева 0,15 *град сек*$^{-1}$ исследован спектр тепловых энергий активаций ε_T центров захвата фосфоров NaCl-Ag, NaCl-Cu, NaCl-Tl, NaBr-Ag, NaBr-Cu, NaBr-Tl, KCl-Ag, KCl-Cu, KCl-Tl, KBr-Ag, KBr-Cu, KBr-Tl, KJ-Ag, KJ-Cu, KJ-Tl. Форма пиков термовысвечивания и независимость их положения и полуширины от запасенной светосуммы показывают, что пики являются элементарными, т. е. что спектр ε_T состоит из ряда дискретных уровней. Энергии этих уровней рассчитывались различными методами. Большинство центров захвата представляет собой тепловые микродефекты основной решетки и не связано с ионами активатора. В фосфорах с Tl обнаружены также активаторные центры. Обнаружена связь между некоторыми полосами добавочного поглощения чистых щелочногалоидных кристаллов (*F*, *M*, *R*, *F'*) и пиками термовысвечивания. Изменение ε_T центров одного типа в ряду NaCl, NaBr, KCl, KBr, KJ идет параллельно изменению т-ры плавления основания, а не постоянной решетки, т. е. соотношение Мольво для ε_T не выполняется. Анион основания влияет на ε_T значительно сильнее, чем катион. В смешанных кристаллах KCl — KBr-Tl пики значительно усложняются и представляют собой сумму нескольких элементарных пиков, что автор объясняет наличием «изоструктур центров захвата» (Durham V., Havkins J., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 149). Ч. М.

9158. Тепловые и безызлучательные переходы электронов на дефектах ионных кристаллов. Трлифай (Thermal and non-radiative transitions of electrons at imperfections in ionic crystals. Trlifaj Miroslav), Чехосл. физ. ж., 1955, **5**, № 2, 133—150 (англ.; резюме русс.)

Разработана многофононная теория тепловых и безызлучательных переходов нескольких электронов, локализованных на дефекте в ионном кристалле с куб. решеткой. Использовано адиабатич. приближение. Волновые функции локализованных электронов и их энергия определялись вариационной теорией возмущения. В качестве нулевого приближения применялись волновые функции и энергии локализованных электронов при абс. нуле. Изменение потенциальной энергии взаимодействующих с ионами электронов, вызванное колебаниями ионов около равновесных положений при повышенных т-рах, считается возмущением. Вероятности безызлучательных и тепловых переходов определялись с помощью волновых функций электронов. Причиной переходов считается неадиабатичность системы: дефект — колебания решетки. С помощью разработанной теории вычислены вероятности переходов электрона в *F*-центре и подтверждена теория Мотта и Герни о двухступенном переходе электрона из *F*-центра в полосу проводимости при оптич. возбуждении. Вычислена температурная зависимость квантового выхода процесса $F \to F'$-центр; результаты согласуются с экспериментом. Сравнение вычисленных вероятностей безызлучательных и излучательных переходов между возбужденными и основными состояниями *F*-центра показывает, что кристаллы KCl и KBr должны люминесцировать при т-рах <150° К с максимумом спектра излучения ~ 1 *эв*. А. Х.

9159. О механизме свечения фосфоров из окиси цинка. Гобрехт, Хан, Шефлер (Zum Leuchtmechanismus von Zinkoxydphosphoren. Gobrecht H., Hahn Dietrich, Scheffler K.), Z. Phys., 1954, **139**, № 4, 365—371 (нем.)

Фосфор из частично восстановленной ZnO при возбуждении электронным пучком дает две полосы свечения: ультрафиолетовую и зеленую. Найдено, что каждая полоса затухает по экспоненциальному закону, причем для УФ-полосы $\tau = 2{,}7$ μ сек., а для зеленой — 3,9—6,0 μ сек. в зависимости от образца. Полученный в предыдущей работе (Gobrecht H. и др., Z. Phys., 1952, **132**, 239) гиперболич. закон затухания объясняется тем, что наблюдение люминесценции производилось без разделения полос. При возбуждении УФ-лучами λ 366 *м*μ при комнатной т-ре затухание происходит также по экспоненте, но $\tau = 80$ μ сек. При более низкой т-ре (от —60 до —169° С) наблюдаются сильные отступления от экспоненты. Температурная зависимость выхода люминесценции одинакова при различной интенсивности возбуждающего света. При температурном высвечивании фосфора наблюдается максимум при 118° К. М. Г.

9160. Окрашивание кристаллического и плавленого кварца нейтронами и γ-лучами. Леви (Reactor and gamma-ray induced coloring in crystalline quartz and corning fused silica. Levy Paul W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 764—765 (англ.)

Исследовано окрашивание естественного кварца (I) и «очищенного» плавленного кварца фирмы Корнинг (II) под действием быстрых и медленных нейтронов в ядерном реакторе и γ-лучей Co^{60}. Доза 10^6 *рентген* γ-лучей при ~30° не окрашивает II и окрашивает I во всей исследованной области спектра (200—1000 *м*μ). Спектр поглощения I состоит из ряда широких полос и очень узкой и интенсивной полосы при 200 *м*μ. Различные образцы плавленного кремнезема (не фирмы Корнинг) дают такой же спектр. В ядерном реакторе при 70° I интенсивно окрашивается во всей области 200—1000 *м*μ, а II окрашивается весьма слабо, обнаруживая только две полосы — интенсивную при 218 *м*μ и слабую при 242 *м*μ. Указаны возможные причины слабой окраски II — присутствие примесей, затрудняющих окрашивание, или отсутствие примесей, необходимых для окрашивания. А. Х.

9161. Влияние температурной обработки на поглощение света в тонких и сверхтонких слоях серебра и золота. Гуменюк А. Г., Сб. физ.-матем. фак. и Н.-и. ин-та физики Одесск. ун-та, 1954, **5**, 11—21

С целью выяснения структуры тонких и сверхтонких (бесцветных) металлич. слоев исследовано влияние т-ры на поглощение света в слоях Ag и Au толщиной 10^{-5} — 10^{-7} *г/см*^{2}, нанесенных на кварц термич. распылением в вакууме. Результаты для слоев Ag приведены в прошлой работе (реф. 9162). На основании этих результатов сделаны следующие выводы. Совпадение максимумов поглощения в тонких (10^{-6} *г/см*^{2}) слоях Ag с максимумами термич. эффекта показывает, что при прогреве разрушаются также частицы, обусловливающие тонкую структуру. Максимумы поглощения и термич. эффекта в тонких и сверхтонких слоях Ag совпадают соответственно с максимумами поглощения и выцветания фотохимически окрашенного AgCl (Кирил-

лов Е. А., Успехи научной фотографии, 1951, 1, 183). На этом основании сделан вывод, что тонкая структура слоев Ag обусловлена центрами из нескольких атомов Ag, еще не обладающими свойствами металлич. частиц (аморфная фаза). Избирательное обращение термич. эффекта показывает, что при т-рах $>250°$ происходит перестройка частиц: наиболее устойчивые при данной т-ре частицы возрастают в числе за счет разрушения более крупных частиц (испарение, тепловое рассасывание) и укрупнения более мелких в результате миграции атомов Ag по подложке. Смещение максимума избирательного обращения в сторону длинных волн с повышением т-ры показывает, что при более высоких т-рах устойчивы более крупные частицы и что эти частицы имеют колл. природу. Основные результаты и выводы для слоев Au толщиной $10^{-5}-9\cdot10^{-7}$ г/см² такие же, как и для слоев Ag. В области 350—700 мμ спектры поглощения сверхтонких слоев Au и Ag весьма близки, положение большинства максимумов совпадает. В области 250—350 мμ в спектре Au имеются максимумы 278, 297 и 335 мμ, отсутствующие в спектре Ag. Первые два максимума сопоставлены с соответствующими переходами между уровнями газообразного атома Au: $1s^2S_{1/2}-2p_1^2P_{3/2}$ и $1s^2S_{1/2}-2p_2^2P_{1/2}$. А. Х.

9162. Влияние температуры на поглощение света в тонких и сверхтонких слоях серебра. Гуменюк А. Г., Докл. АН СССР, 1953, 91, № 4, 783—786

Слои Ag толщиной $\sim10^{-5}-10^{-7}$ г/см² наносились на кварц термич. распылением в высоком вакууме. Дифференциальным методом (Кириллов Е. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1948, 12, 533) в области 250—700 мμ измерялись спектры поглощения (кривые $\ln(I_к/I_с)$, где $I_к$ — интенсивность света, прошедшего через чистую кварцевую пластинку, а $I_с$ — то же через пластинку со слоем Ag) и спектральное распределение термич. эффекта (кривые $\ln(I_н/I_п)$, где $I_н$ — интенсивность света, прошедшего через непрогретый слой, а $I_п$ — то же через прогретый слой). В обеих сериях измерений слои прогревались до 20—300°. Кривые поглощения и термич. эффекта для толстых слоев ($\sim10^{-5}$ г/см²) имеют слабые максимумы, резкость и число которых растет с уменьшением толщины до $\sim10^{-7}$ г/см². Для слоев $2{,}2\cdot10^{-7}-2{,}4\cdot10^{-7}$ г/см² спектральные кривые термич. эффекта обладают сложной структурой с многочисленными максимумами, положения которых совпадают или весьма близки к максимумам кривых поглощения. После прогрева слоя при 230—300° появляются участки избирательного обращения (усиление поглощения) кривых термич. эффекта, смещающиеся в сторону длинных волн при повышении т-ры. Наблюдается близкое совпадение положения максимумов сверхтонких слоев Ag ($\sim10^{-7}$ г/см²) и фотохимически окрашенного AgCl, а также максимумов термич. эффекта и выцветания фотохимически окрашенного AgCl. Автор считает, что частицы, ответственные за тонкую структуру спектра поглощения сверхтонких слоев Ag, состоят из нескольких атомов. Повышение т-ры вызывает перераспределение частиц в результате миграции атомов: часть частиц рассасывается, а часть достигает коллоидных размеров. А. Х.

9163. Окрашивание галогенидов щелочных металлов рентгеновскими лучами. Декстер (X-ray coloration of alkali halides. Dexter D. L.), Phys. Rev., 1954, 93, № 5, 985—992 (англ.)

Процессы окрашивания щелочногалоидных кристаллов рентгеновскими лучами рассмотрены на основе гипотезы Зейца (РЖХим, 1956, 228) о том, что вакантные узлы образуются около изломов на дислокациях или вблизи других искажений решетки. Вычислена энергия взаимодействия F-центра и дислокации и показано, что F-центры, расположенные на расстоянии $\leqslant 50$ А от линейных дислокаций, должны испытывать заметное расширение и, возможно, смещение F-полос поглощения, что не согласуется с опытом. Исходя из кол-ва энергии, освобождающейся в виде точечной тепловой вспышки при локализации электрона на вакантном узле, оценено, что большая часть вакантных узлов, освобожденных из изломов или других источников, совершает <1000 перескоков (на величину постоянной решетки каждый) за время облучения рентгеновскими лучами при гелиевых т-рах и поэтому не может удалиться более чем на 100 А от источника. Расчет вероятности туннельного перехода электронов из F-центров к дырочным центрам показывает, что эта вероятность велика для перехода на расстояние ~30 А для электрона в основном состоянии и на ~40 А — в первом возбужденном состоянии. Подобный туннельный эффект существен для ограничения локальных конц-ий F- и V-центров даже при гелиевой т-ре в темноте. Сделан вывод, что для одновременного выполнения двух требований — туннельного перехода на большие расстояния и диффузии на малые — кристаллы, содержащие макроскопич. конц-ии F- и V-центров порядка 10^{18} см⁻³, должны иметь весьма высокую конц-ию ($>2\cdot10^{16}$ см$^{-3}$) источников вакансий. А. Х.

9164. Теоретическое изучение окрашенных окислов щелочных металлов. Фишер-Яльмарс, Грабе (A theoretical study of the colored alkali oxides. Fischer-Hjalmars Inga, Grabe Barbro), J. Chem. Phys., 1954, 22, № 7, 1259 (англ.)

Темная окраска полуторных окислов щел. металлов $Rb_4(O_2)_3$ и $Cs_4(O_2)_3$ объясняется, исходя из рассмотрения основного и возбужденного состояний электрона металла. Его волновая функция полагается в виде $\varphi = a\varphi_{Rb} + b(\varphi_\alpha + \varphi_\beta + \varphi_\gamma)$, где φ_{Rb}, φ_α, φ_β, φ_γ — орбитальные функции электрона в атомах Rb и трех ближайших атомах O. Коэфф. a, b определяются из вариационного принципа, причем для основного состояния оказывается $a \ll b$, а для возбужденного $a \gg b$. Энергия возбуждения соответствует длине волны поглощаемого света λ 6500 А и 7500 А, в двух различных приближениях для потенциальной энергии. Таким образом, наблюдается интенсивное поглощение в видимой части спектра. К. Т.

9165. Физические свойства щелочногалоидных кристаллов. Зейц (Physical properties of the alkali halide crystals. Seitz F.), Nuovo cimento, 1955, 1, Suppl., № 2, 95—103 (англ.)

Обзор следующих вопросов: дефекты прозрачных кристаллов, F- и V-центры, центры окраски в кристаллах с примесями. Библ. 18 назв. А. Х.

9166. Превращение в рубидии при 180° К. Келли, Пирсон (The rubidium transition at ~180° K. Kelly F. M., Pearson W. B.), Canad. J. Phys., 1955, 33, № 1, 17—24 (англ.)

Как известно (MacDonald D. K. C., Philos. Mag., 1952, 43, 479), наклон кривой температурной зависимости электросопротивления Rb увеличивается скачком при ~180° К. Цель работы — исследование причины скачка. Результаты дилатометрич. измерений в интервале 120—295° К противоречивы: в одних случаях никакого изменения температурного хода теплового расширения не обнаружено, в других оно хотя и наблюдалось, но при разных т-рах (188, 210 и 148° К). Рентгенографич. исследование теплового расширения, измерения термо-э. д. с. и структурные исследования не обнаружили в Rb каких-либо скачкообразных изменений. Вместе с тем трудно предположить в Rb чисто электронное превращение. Повидимому, скачок тем-

пературной зависимости электросопротивления обусловлен наличием в опытных образцах Rb хим. примесей, прежде всего, кислорода. Ш. К.

9167. Фотопроводимость пленок желатины. Камия (ゼラチン膜の光傳導. 第 1 報. 神谷功), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 788—791 (япон.)

Установлено, что пленки желатины обнаруживают фотопроводимость при облучении ИК-лучами с длиной волны 900—2000 *mμ*. Это явление наблюдается только при относительной влажности ∼ 50—80%. М. С.

9168. Фотопроводимость кристаллов типа тетрацена: теория спектрального распределения. Лайонс (Photoconductance in tetracene-type crystals: theory of the spectral dependence. L y o n s L. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 220 (англ.)

Предложена теория, объясняющая наблюдаемую (РЖХим, 1955, 13382, 20695) аналогию в ходе кривых спектрального распределения фотопроводимости и оптич. поглощения монокристаллов антрацена и тетрацена. Теория исходит из следующих, основанных на собственных и опубликованных другими авторами эксперим. и теоретич. данных: 1) фотопроводимость является поверхностным явлением, 2) первичный процесс поглощения света ведет к созданию устойчивого возбужденного состояния в кристалле, 3) энергия переносится экситонами, 4) распределение мест образования экситонов в поверхностном слое зависит от оптич. плотности в-ва, 5) фототок создается только экситонами, поглощаемыми поверхностным слоем или мигрирующими к нему, 6) вероятность выхода экситона на поверхность определяется вероятностью q прохождения через 1 молекулярный слой. Исходя из этих предположений, автор получил ф-лу для фототока: $i = kI_0 [E/(1-q) - E^2q/2!\{2/(1-q)^2 + 1/(1-q)\} + E^3\{\ldots\} - \ldots]$, где E — оптич. плотность мономолекулярного слоя, I_0 — интенсивность падающего света, k — постоянная, зависящая от эффективности участия поверхностных экситонов в создании электронов во внешней цепи. В согласии с теоретич. ф-лой для малых E эксперим. зависимость i от E для монокристаллов тетрацена выражается прямой, проходящей через начало координат. Ч. М.

9169. Электрические свойства твердых растворов Te — Se. Блум А. И., Ж. техн. физики, 1953, **23**, № 5, 788—795

Исследованы электропроводность, эффект Холла и термо-э. д. с. твердых р-ров Te — Se (0—15 вес.% Se) в интервале от +30 до —190°. Наблюдается хорошее соответствие между кривыми зависимости различных электрич. свойств от состава р-ра. В области конц-ии Se < 2 вес.% кривые обнаруживают аномальный ход. Автор считает, что в целом результаты подтверждают установленное термич. и рентгенографич. путем существование непрерывного ряда твердых р-ров Te — Se с непрерывно изменяющимися, в соответствии со структурой ближнего порядка, электрич. характеристиками. Ч. М.

9170. Фотоэлектрические свойства напыленных слоев сульфида кадмия. Вейт (Über die lichtelektrischen Eigenschaften von aufgedampften Kadmiumsulfidschichten. V e i t h W e r n e r), Z. angew. Phys., 1955, **7**, № 1, 1—7 (нем.)

Исследована фотопроводимость тонких слоев чистого CdS, CdS, обработанного парами S и Cd, и CdS, сенсибилизированного примесями Cu и Ag. Чистые стехиометрич. кристаллы не обладают фотоэлектрической чувствительностью. Фотопроводимость появляется только после введения центров, которые автор идентифицирует как избыточные атомы Cd. Поглощенная лучистая энергия переносится на эти центры и вызывает их ионизацию. Введение Cu и Ag вызывает появление новых длинноволновых максимумов фотоэлектрической чувствительности без изменения ее длинноволновой границы; это, по мнению автора, подтверждает, что чувствительность обусловлена атомами Cd, а введение Cu обусловливает появление новых дополнительных оптических полос поглощения. А. Х.

9171. Фотопроводимость и дефекты решетки кристаллов сульфида кадмия. Часть I. Влияние примесей. Бьюб, Томсен (Photoconductivity and crystal imperfections in cadmium sulfide crystals. Part I. Effect of impurities. B u b e R i c h a r d H., T h o m s e n S. M i l t o n), J. Chem. Phys., 1955 **23**, № 1, 15—17 (англ.)

Исследовано влияние примесей Cl^-, Cu^+, Ag^+, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} на темновое сопротивление $\rho_т$ и фотосопротивление $\rho_ф$ монокристаллов гексагонального CdS, выращенных из газовой фазы путем взаимодействия паров Cd с H_2S при 900°. Примесь Cl^- вводили путем добавления в реакционное пространство HCl (газ), примеси Cu^+ и Ag^+ — путем погружения кристалла CdS в р-р соли Cu^+ или Ag^+ и последующей прокалки при 700°, примеси Al^{3+}, Ga^{3+} и In^{3+} — путем их напыления на поверхность кристалла CdS и диффузионного отжига при 700°. Примесь $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ вес. % Cl^- вызывает уменьшение $\rho_т$ от 10^{12} до $4 \cdot 10^{-1}$ *ом см*, а $\rho_ф$ от 10^8 до $4 \cdot 10^{-1}$ *ом см*. Введение $\sim 10^{-3}$ вес. % Cu^+ или Ag^+ в кристалл CdS, содержащий $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ вес % Cl^-, вызывает возрастание $\rho_т$ до 10^{18}, а $\rho_ф$ до $5 \cdot 10^3$ *ом см*. Примесь $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ вес % Al^{3+}, $2 \cdot 10^{-3}$ вес % Ga^{3+} или 10^{-3} вес. % In^{3+} к чистому CdS вызывает уменьшение $\rho_т$ и $\rho_ф$ до 10^2 *ом см*. Во всех случаях возрастание $\rho_т$ и $\rho_ф$ сопровождается ростом времени темнового спада фототока. Предложена формальная модель процессов на основе схемы уровней CdS. В «чистом» кристалле CdS мало донорных уровней, и вероятность рекомбинации фотоэлектрона и дырки велика. Уровень Ферми расположен в запрещенной зоне, локальные уровни, расположенные под уровнем Ферми, нейтральны в занятом состоянии, и расположенные над ним — нейтральны в свободном состоянии. Замещение S^{2-} на Cl^- дает центр, состоящий из Cl^- и слабосвязанного электрона (реф. 9172): $S^{2-} = Cl^- + e$, так что при 25° почти все центры ионизованы, часть электронов участвует в проводимости, а часть заселяет локальные уровни, повышая уровень Ферми. Замещение Cd^{2+} на Al^{3+} дает такой же результат — образуется центр со слабосвязанным электроном: $Cd^{2+} = Al^{3+} + e$. Введение Cu^+ или Ag^+ увеличивает конц-ию акцепторов, связывающих электроны галоидных центров и образующих с ними устойчивый нейтральный дублет: $Cd^{2+} + S^{2-} = Cu^+ + Cl^-$. Дырка, захваченная таким дублетом, образует положительный центр с большим поперечником захвата свободных электронов. А. Х.

9172. Фотопроводимость и дефекты решетки кристаллов сульфида кадмия. Часть II. Определение характеристик фотопроводимости. Бьюб (Photoconductivity and crystal imperfections in cadmium sulfide crystals. Part II. Determination of characteristic photoconductivity quantities. B u b e R i c h a r d H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 18—25 (англ.)

На чистых и содержащих Cl^- кристаллах CdS (реф. 9171) исследованы спектральное распределение чувствительности, температурная зависимость темновой проводимости и фотопроводимости, термич. «высвечивание» фототока, зависимость фотопроводимости и

спада фототока от интенсивности света при различных т-рах. На основании полученных результатов определены конц-ии уровней в запрещенной зоне и их распределение по энергиям, поперечное сечение центров захвата и рекомбинации, подвижность электронов и энергия связи электрона в Cl^--центре. А. Х.

9173. Золото в качестве акцептора в германии. Д а н л а п (Gold as an acceptor in germanium. D u n l a p W. C., Jr), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 614—629 (англ.)

Поведение примеси Au в Ge исследовано путем измерения постоянной Холла, электросопротивления, фотопроводимости, диффузии и других свойств. Показано, что Au является донорной примесью, образующей два энергетич. уровня — на 0,15 *эв* выше валентной зоны и на 0,2 *эв* ниже зоны проводимости. Эти уровни обусловлены образованием ионов Au^- и Au^{2-}. Коэфф. сегрегации (отношение конц-ии Au в твердом Ge к конц-ии Au в жидком Ge при равновесии) равен $\sim 1{,}5\cdot 10^{-5}$. Растворимость Au в Ge при т-ре плавления равна $\sim 10^{15}$ атомов в 1 $см^3$. ИК-границы фотоэлектрич. чувствительности Ge с Au лежит ~ 8 μ. Коэфф. диффузии Au в Ge равен $\sim 4\cdot 10^{-9}\cdot см^2/сек$ при 900°, энергия активации $\sim 2{,}5$ *эв*. Ч. М.

9174. О некоторых полупроводниковых свойствах закиси меди. Ф р и ц ш е (Über einige Halbleitereigenschaften des Kupferoxyduls. F r i t z s c h e C.), Ann. Physik, 1955, **15**, № 3—4, 178—181 (нем.)

Цель работы — выяснить, существует ли прямая зависимость между электропроводностью σ при низких т-рах и конц-ией дефектов в решетке Cu_2O. Образцы Cu_2O отжигали при 950, 850 и 750° в атмосфере O_2 с давл. p_{O_2} 10^{-3}—10^2 *мм* рт. ст. и измеряли их σ при 25°. В результате отжига, начиная от некоторых значений p_{O_2}, образцы покрывались слоем CuO. В координатах $\lg p_{O_2} = f(1/T)$ приведены границы устойчивости фаз Cu, Cu_2O и CuO, линии равного стехиометрич. избытка O_2 в Cu_2O и линии равной σ. Линии равной σ почти параллельны границе устойчивости Cu_2O — CuO, но не линиям равного избытка O_2, т. е. одно и то же значение σ достигается при различных избытках O_2. Если же при постоянном избытке O_2 приближаться к границе устойчивости Cu_2O — CuO, то σ резко возрастает. Автор заключает, что значение σ охлажденного образца Cu_2O определяется не избытком O_2, т. е. не дефектами решетки, а расстоянием от границы устойчивости фаз. Ч. М.

9175. Длительное изменение электропроводности монокристаллов CdS при повышенной температуре и дополнительном оптическом возбуждении. К объяснению механизма проводимости. Б ё э р, Б о р х а р д т, Б о р х а р д т (Über langzeitige Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von CdS-Einkristallen bei höheren Temperaturen und zusätzlicher optischer Anregung. Ein Beitrag zur Klärung des Leitfähigkeitsmechanismus. B ö e r K. W., B o r c h a r d t E., B o r c h a r d t W.), Z. phys. Chem., 1954, **203**, № 3/4, 145—162 (нем.)

Исследовано изменение во времени проводимости, вызванной освещением монокристаллов CdS с примесями Cu^+ или Ag^+ (10^{17}—10^{18} $см^{-3}$) в интервале от —120 до +400°. Применение зондовой методики исключало влияние объемных зарядов. В отличие от явлений, наблюдавшихся при комнатной т-ре и ниже (РЖФиз, 1954, 2849), когда фотопроводимость после включения света нарастает, достигая через несколько секунд насыщения, при т-рах 96° и выше за возрастанием следует уменьшение проводимости, продолжающееся от нескольких до сотен тысяч секунд. Проводимость достигает насыщения тем большего и тем раньше, чем выше т-ра, причем падение проводимости составляет несколько порядков. Длительное освещение при повышенной т-ре приводит к последующему уменьшению как темновой проводимости, так и фотопроводимости при низкой т-ре. Это уменьшение возрастает с интенсивностью освещения. При замене света с λ 5769 А, использовавшегося в предыдущих опытах, светом с λ 4358 А нарастание и спадение фототока происходят быстрее. Это объясняется меньшей глубиной проникновения света из области собственного поглощения. Авторы заключают, что CdS может находиться в 2 состояниях: темновом — $Z(D)$ и возбужденном светом — $Z(L)$. Между этими состояниями имеется непрерывный переход и степень светового возбуждения зависит от интенсивности облучения. Состояние $Z(L)$ характеризуется меньшей фотоэлектрич. активностью и меньшей темновой проводимостью, а также меньшей инерционностью. Предполагается, что состояние $Z(L)$ соответствует большей конц-ии электронов проводимости. К. Т.

9176. Поляризационные явления при ионной проводимости бромистого серебра. Ф р а й а у ф (Polarization effects in the ionic conductivity of silver bromide. F r i a u f R o b e r t J.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 8, 1329—1338 (англ.)

Исследовано реактивное сопротивление образцов AgBr с Ag- или Au-электродами при различных частотах и т-рах ~ 200—300°. Различные образцы имеют емкость C от 0,6024 до 0,21 $\mu ф/см^2$ при частоте f = 200 *гц* с частотной зависимостью вида $C = \mathrm{const}/f^n$, где n равно 1,29—1,79. Наблюдается слабая частотная зависимость сопротивления. Эти результаты объясняются накоплением объемных зарядов вблизи границ образца вследствие затрудненного перехода зарядов на электроды, особенно заметного в случае Au-электродов. Теория электропроводности AgBr строится на основе предположения о наличии двух носителей тока: междуузельных ионов Ag^+ и Ag^+-вакансий. Их конц-ии подчиняются обычным законам сохранения, причем учитываются как полевые, так и диффузионные члены токов, рекомбинация принимается бимолекулярной, а электрич. поле определяется ур-нием Пуассона. Для каждого носителя предполагается линейно-однородное соотношение между конц-ией и током на границах образца. Система решена в линейном приближении, что лишь грубо соответствует условиям опытов, когда приложенное напряжение изменяется по гармонич. закону. Наилучшее согласие с опытом соответствует предположению, что одни носители тока (ионы Ag^+) свободно приходят на электрод, а поток других (вакансий) на границах образца равен нулю. К. Т.

9177. Магнитные и кристаллографические свойства некоторых систем окислов со структурой шпинели и перовскита. М а к с у э л л, П и к к а р т (Magnetic and crystalline behavior of certain oxide systems with spinel and perovskite structures. M a x w e l l L o u i s R., P i c k a r t S t a n l e y J.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1501—1505 (англ.)

Исследовался никелевый феррит $NiO\cdot Fe_2O_3$, в котором ион Fe^{3+} замещался различными кол-вами In^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, Gd^{3+} и La^{3+}. В феррите $NiOFe_{2-t}In_tO_3$, как показывают рентгенографич. исследования, вплоть до $t = 1{,}5$ имеет место образование твердых р-ров со структурой шпинели, причем параметр решетки увеличивается до 8,71 А. С дальнейшим ростом t на рентгенограммах появляются линии исходных NiO и In_3O_3, а линии основной куб. решетки постепенно исчезают. Магнитный момент с увеличением t вначале растет (до $t \sim 0{,}5$). Это, а также характер приведенных кривых намагничивания в зависимости от состава, указывает на то, что ионы In^{3+} занимают тетраэдрич. места. Последующий

спад момента объясняется или переходом части ионов In^{3+} в октаэдрич. места, или преобладанием отрицательного обменного взаимодействия между ионами в октаэдрич. позициях. Т-ра Кюри с ростом t падает почти линейно. В системе $NiO \cdot Fe_{2-t}Sc_tO_3$ твердые р-ры образуются до $t = 0{,}75$, причем параметр решетки растет до 8,41 А. При $t = 2$ на рентгенограмме остаются только линии NiO и Sc_2O_3. Магнитный момент с ростом t падает (это свидетельствует о том, что ионы Sc^{3+} занимают октаэдрич. места), однако точки магнитной компенсации не обнаружено, так как при $t > 0{,}75$ не существует непрерывного ряда твердых р-ров. Эти результаты находятся в согласии с предыдущей работой авторов по никелевым ферритам-галлатам и ферритам-алюминатам (РЖХим, 1955, 15873). В ферритах $NiOFe_{2-t}Y_tO_3$, $NiO \cdot Fe_{2-t}Cd_tO_3$ и $NiO \cdot Fe_{2-t}La_tO_3$ уже при самых малых t образуются перовскиты $YFeO_3$, $GdFeO_3$ и $LaFeO_3$, а при $t = 2$ на рентгенограммах остаются только линии исходных окислов. Об этом также свидетельствуют магнитные исследования. Все три системы при $t < 1{,}0$ имеют т-ры Кюри около 600° (соответствующие т-ре, Кюри никелевого феррита), а при $t = 1{,}0$ переходят в парамагнитное состояние. Е. М.

9178. Структура и магнитные свойства сплава Mn_3AlC. Баттерс, Майерс (The structure and magnetic properties of the alloy Mn_3AlC. Butters R. G., Myers H. P.), Philos. Mag., 1955, 46, № 379, 895—902 (англ.)

Рентгеноструктурное исследование порошка Mn_3AlC показало, что этот сплав обладает куб. гранецентрированной решеткой с параметром 3,869А. Атомы Mn занимают центры граней, атомы Al — углы, а атомы C — центры кубов. Исследованы также сплавы с другим содержанием Mn и Al (конц-ия C во всех случаях составляла 20 ат.%). Однофазные сплавы удалось получить при конц-иях Mn от ~58 до ~70 ат.%. Параметр решетки изменялся при этом незначительно, откуда следует, что атомные диаметры Mn и Al в этих сплавах почти одинаковы (2,73А). Магнитные свойства измерены у сплавов с содержанием Mn 60—70 ат.% в полях до 16 200 *э*. При низких т-рах все эти сплавы ферромагнитны. С увеличением конц-ии Mn уменьшается намагниченность насыщения. Предполагается, что атомы Mn, заменяющие атомы Al в углах кубов, обусловливают магнитный момент, антипараллельный моменту атомов Mn в центрах граней. Т-ра Кюри T_c Mn_3AlC равна 15°. Увеличение содержания Mn приводит к увеличению T_c. Парамагнитная восприимчивость χMn_3AlC выше T_c убывает с т-рой не по закону Кюри — Вейсса, как у ферромагнетиков, а более сложным образом, напоминая χ ферримагнетиков. Ш. К.

9179. Возможность наблюдения обменного резонанса вблизи «ферримагнитной точки компенсации». Уангснесс (Possibility of the observation of exchange resonance near a ferrimagnetic compensation point. Wangsness Roald K.), Phys. Rev., 1955, 97, № 3, 831 (англ.)

Из общей теории магнитного резонанса в системе, состоящей из двух подрешеток (РЖХим, 1954, 26828; 1955, 7107, 11243, 36800), вытекает существование двух ветвей частотных кривых. Верхняя ветвь соответствует обыкновенному ферромагнитному резонансу, нижняя определяется в основном молекулярным полем, и в случае, когда оно гораздо больше, чем приложенное поле и поле анизотропии, ее частота равна «обменной частоте» $\omega_e = \lambda(\gamma_2 M_1 + \gamma_1 M_2)$, где λ — коэфф. молекулярного поля, а γ_i и M_i — гиромагнитные отношения и намагниченности подрешеток. Ввиду большой величины λ обменная частота соответствует длинам волн ~0,1 *мм*. Однако вблизи «ферримагнитной точки компенсации» (ФТК), когда угловой момент системы $S = (M_1/\gamma_1) + (M_2/\gamma_2)$ близок к нулю, ω_e уменьшается, и обменный резонанс может быть наблюден. Качеств. картина ожидаемого эффекта такова: при приближении к ФТК обычный резонансный пик будет перемещаться к слабым полям, а в еще более слабых полях появится новый пик, который при $S = 0$ близко подойдет к первому; после прохождения ФТК новый пик будет удаляться от первого и исчезнет, а первый возвратится в обычные, более сильные поля. Л. Ш.

9180. О магнетизме некоторых магнитных колчеданов. Перман (Über den Magnetismus einiger Magnetkiese. Pehrman Gunnar), Acta Acad. aboensis Mat. et phys., 1954, 19, № 10, 1—8 (нем.)

Измерялась зависимость магнитной проницаемости μ от кристаллич. структуры и процентного содержания S для ряда образцов магнитных колчеданов различных скандинавских месторождений. Рентгенографически установлено, что среди исследованных колчеданов некоторые имеют гексагональную, а некоторые — моноклинную структуру. Ряд колчеданов обладает смешанной структурой, т. е. содержит как гексагональную, так и моноклинную фазы в различных колич. соотношениях. Найдено, что колчеданы с чисто моноклинной структурой обладают наивысшим процентным содержанием S. Измерения показали, что в ряде образцов с гексагональной структурой различия в значениях μ сравнительно невелики ($\Delta\mu \approx 10^{-2} - 10^{-3}$). Однако с увеличением содержания серы μ возрастает. У колчеданов с чисто моноклинной структурой μ остается приблизительно постоянной для всех образцов. По абс. величине μ больше у образцов с моноклинной структурой, чем у образцов с гексагональной структурой. У образцов, содержащих обе фазы, μ имеет промежуточные значения. Величина μ является функцией соотношения гексагональной и моноклинной фаз и непрерывно растет с повышением содержания моноклинной фазы. А. П.

9181. О плотности состояний электронов проводимости в ферромагнетиках. Соколов А. В., Ципис С. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 3, 321—325

На основе предложенной С. В. Вонсовским теории взаимодействующих внешних и внутренних электронов вычислена плотность состояний электронов проводимости в ферромагнитных металлах. Найдено, что плотность состояний $n(E)$ растет с увеличением спонтанной намагниченности I. При этом соответственно сужается полоса s-электронов. Относительное увеличение $n(E)$ вблизи т-ры Кюри пропорционально I^2. Ш. К.

9182. Магнитные свойства ферромагнитных сплавов, претерпевающих превращение порядок — беспорядок, и их температурная зависимость. I. Ni_3Fe. Таока, Оцука (The magnetic properties and their temperature dependence of ferromagnetic alloys with an order — disorder transformation. I. Ni_3Fe. Taoka Tadami, Ohtsuka Taiichiro), J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 5, 712—722 (англ.)

Измерена зависимость хода кривых намагничивания, т-ры Кюри T_c и магнитострикции насыщения $\delta l/l$ сплава Ni_3Fe от степени порядка и т-ры. Найдено: 1) при переходе сплава из полностью разупорядоченного состояния в полностью упорядоченное состояние T_c возрастает от 585 до 710°; 2) намагниченность насыщения увеличивается на 4%; 3) $\delta l/l$ при постоянной степени порядка уменьшается с т-рой, а при постоянной т-ре растет с увеличением степени порядка; 4) максим. восприимчивость $\chi_{макс}$ в разупорядоченном состоянии не изменяется с т-рой до 300°, а затем быстро падает

до нуля. При других степенях порядка $\chi_{\text{макс}}$ медленно растет с т-рой. Ш. К.

9183. **О причинах изменений проницаемости железокремниевых монокристаллов при их охлаждении в магнитном поле. Фаленбрах** (Über die Ursachen der Permeabilitätsänderungen durch Magnetfeldabkühlungen bei Eisen-Silizium-Einkristallen. Fahlenbrach Hermann), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 7, 174—175 (нем.)

Исследовалось изменение структуры элементарных областей (по порошковым фигурам Акулова — Биттера) и кривых намагничивания монокристалла Fe — Si (3,5% Si) после его охлаждения в магнитном поле. Образцы имели форму прямоугольной рамки со сторонами, вырезанными по различным направлениям. Структура элементарных областей намагничивания определялась при различных ориентациях магнитного поля. На основании полученных данных сделаны выводы о характере изменения проницаемости образцов. Н. П.

9184. **Магнитные порошковые фигуры на кобальте и структура областей самопроизвольной намагниченности. Андре** (Magnetische Pulvermuster auf Kobalt und die Struktur der Elementarbereiche. Andrä Wilfried), Ann. Physik, 1954, **15**, № 2, 135—140 (нем.)

Изучались порошковые фигуры на крупнозернистом поликристаллич. образце Co с целью выяснения формы областей самопроизвольной намагниченности. Рассматривалась картина, возникающая на границе двух кристаллитов, гексагональные оси которых направлены одна — параллельно, а вторая — перпендикулярно поверхности образца, а плоскость, разделяющая эти кристаллиты, выходит к поверхности образца под углом 90°. На основе простой модели, в которой предполагается, что каждый кристаллит Co состоит из областей самопроизвольной намагниченности в виде продолговатых брусков, намагниченных антипараллельно друг другу, автор теоретически вывел зависимость среднего расстояния между соседними линиями конц-ии порошка от глубины области самопроизвольной намагниченности в соответствующем месте кристаллита. Найденная зависимость хорошо подтверждается опытом. Этим показано, что методом порошковых фигур можно, до некоторой степени, исследовать и структуру областей самопроизвольной намагниченности внутри ферромагнитного образца. А. П.

9185. **Большое магнитное вращение плоскости поляризации (Керр-эффект) в сплаве BiMn. Робертс, Бин** (Large magnetic Kerr rotation in BiMn aloy. Roberts B. W., Bean C. P.), Phys. Rev., 1954, **96**, № 6, 1494—1496 (англ.)

Структура ферромагнитных областей (ФО) наблюдалась оптически путем анализа плоскополяризованного света, отраженного от полированной поверхности крупных зерен ферромагнитного сплава BiMn, полученного при т-рах ниже т-ры Кюри (360°). В нулевом внешнем поле структура ФО имеет вид зигзагообразных полос. В поле порядка 15 000 э, параллельном оси *c*, эти полосы разрываются и появляются шестигранные кольца, связанные, повидимому, с гексагональной структурой кристалла BiMn. Обнаружены спиралевидные полосы, которые, по мнению автора, представляют структуру ФО, образовавшуюся в процессе роста кристалла. Большая величина магнитного вращения плоскости поляризации связана, повидимому, с большой величиной уд. сопротивления BiMn. Л. С.

9186. **К вопросу о гальваномагнитных эффектах в ферромагнетиках. Кох** (Zum Problem der galvanomagnetischen Effekte in Ferromagnetics. Koch K. M.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 6, 496—498 (нем.)

Приведены теоретич. расчеты и эксперим. исследование нового гальваномагнитного эффекта в ферромагнетиках, называемого автором «псевдо-Холл-эффектом» (ПХЭ). Как известно (Becker R., Döring W., Ferromagnetismus, Berlin, 1939), сопротивление ферромагнитного проводника в магнитном поле выражается тензором: $E_1 = W_{11}j_1 + W_{12}j_2 + W_{13}j_3$ (аналогично и для E_2 и E_3), где E_i и j_i ($i = 1, 2, 3$) — компоненты напряженности поля и плотности тока по осям декартовых координат, а компоненты тензора электросопротивления W_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) зависят от направления намагниченности проводника. Отсюда следует, что при $W_{12} \neq 0$ ток в направлении x создает разность потенциалов в направлении y. Это и есть ПХЭ. Если тонкую пластинку из ферромагнитного материала в форме, применяемой для измерений обычного Холл-эффекта (ХЭ), поместить в магнитное поле так, чтобы вектор напряженности H был расположен в плоскости пластинки и составлял угол $0° < \varphi < 90°$ в направлении тока, то, согласно вышеизложенному, в направлении PQ должна возникать разность потенциалов. Автор вывел ф-лу зависимости указанной разности потенциалов от угла φ и показал, что при $\varphi = 0°$ и $\varphi = 90°$ ПХЭ исчезает, а при $\varphi = 45°$ он достигает своей максим. величины. Расчеты были проверены на опытах с образцами из электролитич. Fe и чистого Ni. Совпадение расчета с экспериментом в пределах ошибок измерения хорошее. Измерения на образце текстурованного Fe-Ni-сплава подтвердили наличие ПХЭ даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Автор делает вывод о том, что обычный ХЭ в ферромагнетиках является не следствием непосредственного влияния внешнего магнитного поля на электоны проводимости, а следствием анизотропии электросопротивления, обусловленной кристаллич. структурой доменов. Роль внешнего поля сводится лишь к повороту вектора намагниченности. По измерениям автора ПХЭ для Ni при $\varphi = 45°$ в 4 раза больше обычного ХЭ. А. П.

9187. **К теории эффекта Нернста в ферромагнитных металлах. Мейер** (Zur Theorie des Nernst-Effekts bei ferromagnetischen Metallen. Meyer K.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 2, 166 (нем.)

Для эффекта Нернста может быть написано соотношение, подобное известному соотношению для Холл-эффекта, именно: $E_y = -(Q_0H_z + Q_1M_z)\,\partial T/\partial x$, где Q_0 и Q_1 — константы, а T — абс. т-ра (РЖХим, 1955, 11245). Описан мётод теоретич. вычисления Q_0 и Q_1. Вычисление Q_1 основано на модели двух энергетич. зон, из которых одна является почти пустой, а вторая — почти заполненной. Для Q_1 получено следующее выражение: $Q_1 = -(e^2r\varkappa/\sigma^3)\,F(\tau_1, \tau_2)$, где $F(\tau_1, \tau_2) = (m_1/n_1)(\partial\tau_1/\partial\xi_1 + 5\tau_1/4\xi_1) - (m_2/n_2)(\partial\tau_2/\partial\xi_2 + 5\xi_2/4\tau_2)$ (1), σ — электропроводность материала, $\varkappa$ — его теплопроводность, e — заряд электрона, r — константа, не зависящая от т-ры, n_1 — число электронов в первой зоне, n_2 — число дырок во второй зоне, m_1 и m_2 — эффективные массы, τ_1 и τ_2 — средние времена свободного пробега, ξ_1 и ξ_2 — граничные энергии Ферми для электронов и дырок соответственно. Постоянная Q_0 вычисляется приближенно на основе модели одной энергетич. зоны с электронной проводимостью. При этом в выражении (1) выпадает второй член и для Q_0 получается ф-ла: $Q_0 = (\varkappa e^2/\sigma mc)(\partial\tau_1/\partial\xi_1)$. Отношение $|Q_1/Q_0|$ имеет приблизительно тот же порядок величины, что и отношение постоянных Холла R_1 и R_2. А. П.

9188. **Получение монокристалла теллура по методу Чохральского. Вейдель** (Tellur-Einkristalle nach dem Czochralski-Verfahren. Weidel J.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 7/8, 697 (нем.)

Автором получен термич. разложением H_2Te спектрально чистый Te, содержащий только 10^{-4}% С. H_2Te получен электролизом технич. Te (99,8%) в 15%-ной H_2SO_4 при большой плотности тока и 0°. Электрич. измерения показали, что последующая дистилляция не повышает чистоты Te. Полученный Te плавился в угольном тигле в атмосфере H_2; из расплава с помощью зародыша вытягивался монокристалл со скоростью 0,1—0,4 *мм/мин*; расплав поддерживался при т. пл. Te (452°) с точностью 0,1°. Монокристалл представлял хорошо образованную гексагональную призму с зеркальными гранями и закругленными ребрами. Направление роста [0001]. Основание кристалла почти плоское, что указывает на одинаковый температурный градиент по сечению. Излом раковистый [параллельно (0001)]; предпочтительными плоскостями скольжения являются грани призмы. Спонтанные колебания т-ры печи приводят к ступенчатому изменению поперечного сечения призмы. Плоскости ступеней гониометрически идентифицированы с плоскостями $\{10\bar{1}1\}$ или $\{01\bar{1}\bar{1}\}$. Кристалл совершенно свободен от раковин и обнаруживает меньшую склонность к образованию трещин, чем образцы, полученные по Бриджмену. Образец имеет малый градиент проводимости по длине. Коэфф. распределения Sb (отношение конц-ии в кристалле к конц-ии в расплаве) при добавке к исходному Te высокой чистоты от 10^{-3} до 10^{-2} ат. % Sb равен $\sim 1/2$. В. Р.

9189. Скорость роста кристалла из расплава. Моррис, Стрикленд-Констабл (The rate of crystal growth from the melt. Morris J. B., Strickland-Constable R. F.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 12, 1378—1393 (англ.)

Изучались скорости роста граней {110} кристаллов бензофенона и {010} салола из расплава. При постоянных условиях переохлаждения и помешивания обычно скорость роста отдельных граней *R* остается постоянной в течение значительного промежутка времени, но в это время происходит значительное увеличение поверхности граней. Значение *R* для отдельных граней случайно и не установлено никакой зависимости *R* от переохлаждения и скорости перемешивания; *R* меняется от 20 до 1 для данного типа грани, при заданных внешних условиях. Скорость роста резко меняется с изменением скоростей переохлаждения и перемешивания. Проводились также опыты, в которых кристаллы росли вокруг термопары, что позволило рассчитать коэфф. теплопередачи в расплаве, благодаря точному определению т-ры поверхности кристалла. М. Л.

9190. Строение реальной кристаллической системы и проблемы микрохимии. Баларев (Строеж на реалнокристалните системи и проблемите на микрохимията. Баларев Д.), Годишник физ.-матем. фак. Химия, 1952 (1953), **47**, 31—39 (болг.; резюме нем.)

Изучена связь между чистотой и габитусом кристаллич. осадка и условиями его выпадения. Найдено 6 видов примесей. Дано новое освещение проблеме самопроизвольной кристаллизации. Установлено, что кристаллич. зародыш при своем росте проходит через 3 области стабильности. На достижение равновесия между растущим конгломератом и окружающей средой влияют ориентация кристаллика, закругление углов и граней и кривизна поверхности грани. Показано также, что в условиях формирования реальной кристаллич. системы из расплава или из насыщ. р-ра кристаллич. система представляет собой нечто целое, составные элементы которого связаны между собой адсорбционными силами. Рассмотрена связь между вторичной структурой и формой кристалла. Автор высказывает предположение, что кристаллы разной формы (напр. кристаллы кальцита, насчитывающего 182 формы) состоят из элементарных кристалликов различной формы и размера, и, что следовательно, рост протекает с перерывами. На основании допущения, что аморфных твердых систем не существует и что состав и структура кристалла в процессе его роста изменяются скачкообразно, автор делает вывод, что эти скачки способствуют образованию нескольких кристаллич. форм из одной и той же кристаллич. решетки. С. Я.

9191. Диффракционная симметрия двойников. Бюргер (The diffraction symmetry of twins. Buerger M. J.), An. Acad. brasileira cienc., 1954, **26**, № 1, 111—121 (англ.)

Обсуждаются возможные следствия при определении кристаллич. структуры, вытекающие из рассмотрения двойника как истинного монокристалла. Точечная группа двойника имеет обычную симметрию индивидуума, увеличенную операцией закона двойникования. Точечная группа может быть ниже, выше или такой же, как у монокристалла. В случае одинаковой точечной группы, она имеет ту же или отличную ориентировку, что и монокристалл. Истинная симметрия пространственной группы двойника может отличаться от симметрии монокристалла в следующем: винтовая ось заменяется чистым вращением, скольжение — чистым отражением, центрированная ячейка — меньшей примитивной ячейкой. Г. Г.

9192 К. Рентгеноструктурное исследование поликристаллических и аморфных материалов. Клаг, Александер (X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Klug Harold Philip, Alexander Leroy Elbert. New York, Wiley, London, Chapman and Hall, 1954, xiii, 716 pp., ill. plate, tabl., diagrs, 6L) (англ.)

9193 Д. О анатазе, рутиле и касситерите. Нодоп (Beitrag zur Kenntnis von Anatas, Rutil und Zinnstein. Nodop Gerd. Diss. Math. naturwiss. F. Hamburg, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 226 (нем.)

9194 Д. Затухание люминесценции сульфидов цинка, возбужденной α-частицами.. Рейбер (Über den zeitlichen Verlauf des Lumineszenz-Abklingens von Zinksulfiden bei α-Anregung. Reuber Claus. Diss. Techn. Univ., Berlin, 1953, 78 Bl., Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 21, 1768 (нем.)

9195 Д. О зависимости внешнего вида и габитуса кристаллов органических веществ от растворителя. Линденберг (Über die Abhängigkeit von Kristalltracht und- habitus organischer Substanzen vom Lösungsmittel. Lindenberg Werner. Diss. Techn. Univ. Berlin, 1953, Maschinenschrift), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 21, 1766 (нем.)

См. также: Рентгеногр., электроногр. нейтроногр. исслед. 9260, 9334, 9488, 9558, 9563, 9564. 9571, 9612, 9633, 9983, 9984, 9986. Фаз. превращения 9322. Термодинамика кристаллов 9314, 9321. Магнитные св-ва кристаллов 9576, 9581. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 9040, 9047, 9056, 9060, 9083, 9239, 9635, 9637. Рост кристаллов 9450, 11819; 3167Бх. Приборы и оборудование 10200—10202, 10204—10208. Др. вопр. 9281

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

9196. О структуре конфигурационного интеграла в статистической механике чистых жидкостей. Уайдом (On the structure of the configuration integral in the statistical mechanics of pure fluids. Widom B.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 560—568 (англ.)

Рассматривается классич. система из *N* идентичных взаимодействующих частиц в объеме *Nv*; $Q_N(v)$ и

$p_N(v)$ — конфигурационный интеграл и давление в этой системе, так что $p_N = (\beta N)^{-1} d \ln Q_N / dv$ (1), где $\beta = (kT)^{-1}$. Принимается, что $Q_N(v)$ имеет вид $f_N(v) \Pi_{r=1}^{l(N)} (v - v_r)^{\pm 1}$ (2), где $f_N(v)$ — некоторая функция, вещественная при вещественных v и удовлетворяющая условию $\lim_{N \to \infty} f'_N(v)/N f_N(v) = H(v)$ (3), где $H(v)$ — однозначная аналитич. функция, $f' \equiv df/dv$, $l(N)$ — положительное кратное N. Показатель степени в (2) равен +1 или —1 в зависимости от того, является ли v_r нулевой точкой или полюсом Q_N. При такой форме конфигурационного интеграла значения v_r лежат на некоторой кривой в комплексной плоскости v, приближающейся при $N \to \infty$ к предельной кривой C. Распределение v_r на C может быть описано непрерывной функцией. Далее принимается, что кривая C симметрична относительно вещественной оси, и, следовательно, плотность полюсов и нулевых точек также симметрично распределена относительно вещественной оси. C подразделяет вещественную ось на ряд областей, соответствующих различным фазовым (одно-, двухфазным и т. д.) состояниям. В соответствии с этим давление, вычисляемое как криволинейный интеграл по контуру C, имеет различные аналитич. выражения на различных участках вещественной оси. Показано, что ассимптотический вид интеграла $Q_N(v)$ принятой выше формы определяется (p, v)-изотермами, которые из него следуют; теория развивается далее для изотерм, выводимых из функции ван-дер-ваальсова типа с классич. крит. точкой. При этом ур-ние контура C может быть получено в явной форме, в параметрах этих изотерм. Теория детально иллюстрируется для случая простых ур-ний состояния (в том числе Ван-дер-Ваальса); приводятся графики, изображающие C при разных т-рах. С. Ф.

9197. О «теории свободного объема» для жидкости. Аракава (On the free volume theory of liquid. Arakawa Kiyoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 4, 647—648 (англ.)

Предлагается приближенное выражение для обобщенного свободного объема $j(\omega)$ в виде $\ln j(\omega) = \ln j(0) + \omega \{\partial \ln j(\omega) / \partial \omega\}_{\omega=0}$, где ω — относительное число вакантных мест среди соседей. Отсюда с помощью потенциала Леннард — Джонса получается ур-ние состояния в квазихим. приближении. Дается выражение для второго вириального коэфф., которое сравнивается (на графике в виде функции от т-ры) с результатами других вариантов теории. Приводится сравнительная таблица приведенных критич. констант и точки кипения для N, Ne и Ar. В. У.

9198. О молекулярных функциях распределения одномерной жидкости. I. Рамакришнан (On the molecular distribution functions of a one-dimensional fluid: I. Ramakrishnan Alladi), Philos. Mag., 1954, 45, № 363, 401—409 (англ.)

Рассмотрена задача о молекулярном распределении одномерной жидкости. Показано, что результаты другой работы (РЖХим, 1954, 19559), в которой рассматривается тот же вопрос, представляют собой частный случай теории, развитой ранее (Proc. Camb. Phil. Soc., 1950, 46, 595; 1952, 48, 451; РЖМат, 1954, 3018; РЖФиз, 1954, 4612). Указанная задача рассмотрена развитым в цитир. работах автора методом «произведения плотностей вероятности» и показано, что введенная в работе Зальцбурга, Цванцига и Кирквуда молекулярная функция распределения тождественна произведению плотностей вероятности. О. П.

9199. О молекулярных функциях распределения одномерной жидкости. II. Рамакришнан, Матьюс (On the molecular distribution functions of a one-dimensional fluid. II. Ramakrishnan Alladi, Mathews P. M.), Philos. Mag., 1954, 45, № 369, 1053—1058 (англ.)

Развитый ранее (реф. 9198) метод вывода молекулярных функций распределения применен к одномерной жидкости с межмолекулярным потенциалом вида $V(t) = \infty$ при $0 < t < a$; $V(t) = \varepsilon$ при $a < t < b$; $V(t) = 0$ при $t > b$ (t — расстояние между соседними частицами). Распределение для жидкости, в которой $(N+1)$-я частица находится в точке L, в предельном случае $N \gg 1$ и $L \gg a, b, t$, но сравнимо с Na, может быть заменено «свободным» распределением при соответствующем выборе параметра этого распределения λ. Если $\varepsilon > 0$, то $\lambda = N[L - Na - N(1-c)(b-a)]^{-1}$, где $c = \exp(-\varepsilon / kT)$; если $\varepsilon < 0$, то $\lambda = N(L - Na)^{-1}$. О. П.

9200. Уравнение состояния жидкостей. Селицкий И. А., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 7, 1221—1226

Введено ур-ие состояния, в основу которого положено ур-ние Ван-дер-Ваальса. Принято, что константы a и b являются функциями т-ры. Из этого ур-ния выведены ур-ние, связывающее плотность жидкости с приведенной т-рой, и ур-ние для расчета давления насыщенного пара жидкостей: $d_T / d_{кр} = 2{,}01 [1 + (1 - \tau^{1,5})^{0,5}] / (1 + \tau)^{0,5}$ (1), $\lg P = \lg RT - \lg [V_ж - b_0 \times (1 + \tau)^{0,5}] - 0{,}8686/[1 - (1 - \tau^{1,5})^{0,5}] - 0{,}4343$ (2), где d_T и $d_{кр}$ — плотности жидкости при т-ре T и критической, τ — приведенная т-ра, $V_ж$ — уд. объем жидкости и P — давление. Установлено, что $b_0 d_{кр} \approx 0{,}25$. Ур-ние (2) приближенно и справедливо только при небольших давлениях. Результаты сопоставления опытных и рассчитанных по ур-нию (1) значений плотности для этилового эфира, уксусной к-ты, хлорного олова, фосгена и углекислоты в интервале от т-ры, близкой к точке плавления, до 0,9 абс. крит. т-ры, показали, что отклонение расчетных величин не превышает 1,5%. В. К.

9201. Общие предсказания физических свойств насыщенных жидкостей. Сато (飽和液體物性定數の一般的推算法. 佐藤一雄), 化學工學, Кагаку когаку, 1954, 18, № 6, 266—278 (япон.; резюме англ.)

На основе известных эмпирич. соотношений между т-рой и другими физ. величинами, характеризующими насыщенные жидкости (рассматриваются давление пара, вязкость, поверхностное натяжение, теплота парообразования и плотность), предложены методы предсказания свойств таких жидкостей с точностью, достаточной при технич. расчетах. Указано на существование следующих закономерностей: 1. $(\xi_{кр} - \xi)/(\xi_{кр} - \xi_{кип}) = f[(\tau_{кр} - \tau)/(\tau_{кр} - \tau_{кип})]$. Здесь ξ — величина, определяющая только одно физ. свойство, τ — абс. т-ра или величина, ей обратная. Величины с индексами относятся к крит. точке или к точке кипения в нормальных условиях. 2. При таком выборе единиц измерения, когда некоторая физ. величина равна нулю в крит. точке или в точке кипения при нормальных условиях, из приведенного ур-ния найдена общая зависимость некоторой функции этой величины от отношений $T/T_{кр}$ или $T/T_{кип}$. Приведен график, пользуясь которым можно по известной крит. т-ре или т-ре кипения при нормальных условиях найти значения такой величины при других условиях. Рассмотрены примеры, из которых видно, что максим. ошибка предлагаемого метода составляет 10%. 3. Подобрано ур-ние состояния насыщенных жидкостей; в качестве примеров разобраны свойства некоторых жидкостей с большим мол. весом. А. А.

9202. **О вычислении физических констант некоторых нитросоединений.** **Хасимото** (**ニトロ化合物の物性定數の推算について. 橋本眞**), **化學工學**, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 2, 71—72 (япон.)

Метод Сато применен (см. реф. 9201) к некоторым нитросоединениям (с максим. ошибкой 10%). Рассчитаны и сравнены с литературными данными вязкость, плотность и поверхностное натяжение для нитробензола и *о*-нитротолуола.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 6680. S. Fujita

9203. **Влияние размеров молекул и интенсивности межмолекулярного взаимодействия на величину коэффициента вязкости жидкостей.** **Равикович С. Д.** В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, Изд-во Киевск. ун-та, 1954, 87—95

Для оценки влияния размеров молекул и интенсивности межмолекулярного взаимодействия (МВ) на величину коэфф. вязкости η жидкостей использованы данные по η и крит. т-рам $T_{кр}$ *н*-парафинов и их р-ров, *н*-спиртов и их растворов, нафталина, дифенила, дибензила и антрацена. В пределах каждой из перечисленных групп компоненты и р-ры обладают сходной молекулярной структурой (Голик А. З., Укр. хим. ж., 1949, **14**, 39). В ряду *н*-спиртов от метанола до бутанола и в ряду *н*-парафинов МВ монотонно возрастает с увеличением длины молекулярной цепи (ДЦ). Несколько сложнее закономерности в нафталиновой группе. $T_{кр}$ подчиняются аналогичным закономерностям. Эффективные ДЦ изовязкостных жидкостей совпадают. Зависимость η от энергии МВ изучена в ряду спиртов этанол — этиленгликоль — глицерин. При этом η резко возрастет с ростом числа OH-групп. Эта зависимость сильно меняется с т-рой. Аналогичные результаты получены в других рядах. Сравнивая влияние на величину η ДЦ и величины энергии МВ, автор показывает, что изменение η определяется в первую очередь энергией МВ. Вычислены энергии МВ молекул разных сортов. Показано, что зависимость энергии активации вязкого течения B от ДЦ и от интенсивности МВ качественно и количественно различны. Изложенные соображения использованы для колич. проверки понятия молекулярной структуры жидкости. В частности, показано, что B изовязкостных жидкостей совпадают между собой в пределах ошибки опыта. В. С.

9204. **Физические свойства вещества в жидком состоянии и периодический закон Д. И. Менделеева.** **Голик А. З.** (Фізичні властивості речовини в рідкому стані і періодичний закон Д. І. Менделеєва. **Голик О. З.**), Доповіді АН УРСР, 1955, № 4, 349—353 (укр.; резюме русс.)

Исследована протяженность области существования жидкой фазы, относительное расположение кривых температурной зависимости вязкости, скрытой теплоты испарения и сжимаемости для жидких элементов с одинаковой решеткой в твердом состоянии и одинаковым типом связи между молекулами. Показано, что протяженность области существования жидкой фазы для элементов с ван-дер-ваальсовским типом связи между молекулами значительно меньше, чем для элементов с металлич. связью, и что в первом случае эта область увеличивается с ростом порядкового номера элемента, а во втором — уменьшается. Найдено, что кривые температурной зависимости вязкости и скрытой теплоты испарения располагаются тем выше, а сжимаемость тем ниже, чем больше крит. т-ра элемента. Показано, что коэфф. вязкости, скрытая теплота испарения, сжимаемость связаны с потенциальной ямой, характеризующей межмолекулярное взаимодействие: чем глубже потенциальная яма, чем круче ее стенки, тем больше коэфф. вязкости и скрытая теплота испарения и тем меньше коэфф. сжимаемости. Показано, что все эти закономерности являются следствиями периодич. закона Д. И. Менделеева. В. Ц.

9205. **Атомные функции распределения жидкостей.** **Харасима** (Atomic distribution functions of liquids. **Harasima Akira**), J. Phys. Soc. Japan, 1953, **8**, № 5, 590—594 (англ.)

Атомная функция распределения жидкостей рассматривается на основе метода ячеек. Потенциальная энергия всей системы записывается в виде $\Phi(r_1, r_2, \ldots, r_N) = \Sigma_{k<i}\varphi(|r_k - r_i|)$. Предполагая, что два атома, взаимодействующие между собой, находятся в среднем поле $V(r)$, создаваемом другими атомами (это поле предполагается сферически симметричным относительно центра второй ячейки), автор находит функцию распределения для положений 2-х атомов в соседних ячейках в виде: $\rho(r, r') = C \exp\{-[\varphi(|r' - r|) - V(r) - V(r')]/kT\}$. При $V(r) = cr^2/2$ для функции $y = 4\pi R\rho(R)$, где $R = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$, получено: $y = y_{макс}\exp[-\varphi(R)/kT]/\exp[-\varphi(a)/kT](1/a) \times \exp[-c/4kT(R-a)^2]$, $y_{макс} = z\{\varphi''(a)/2 + c''/4\}/(\pi kT)^{1/2}$, где a — расстояние между центрами ячеек и z — число атомов соседних ячеек около данного атома. Это дает форму первого пика функции распределения (при выводе было использовано разложение $\varphi(R)$ в ряд по $R - a$). Если z и c слабо зависят от т-ры, что, согласно эксперим. данным (Boyd R. N., Wakeham H. R. R., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 958), справедливо для Hg, то $y_{макс} \approx \text{const}/T^{1/2}$. В общем случае с помощью потенциала Леннард-Джонса $\varphi(R) = \varphi_0[(a/R)^{12} - 2(a/R)^6]$ найдено $y_{макс} = (6\varphi_0/\pi ka^2)^{1/2} \times \{(5+z)/T\}^{1/2}z$; для Ar (Prigogine I., Garikian G., J. Chem. Phys., 1948, **45**, 273) $\varphi_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-14}$ *эрг*, $a = 3{,}83 \cdot 10^{-8}$ *см*, так что $y_{макс} = 1{,}05\,[(5+z)/T]^{1/2}z$. Этот результат сопоставлен для нескольких т-р с эксперим. данными (Eisenstein A., Gingrich N. S., Phys. Rev., 1942, **62**, 261); согласие удовлетворительное, что оправдывает сделанные предположения. В. У.

9206. **Физико-химические свойства бинарных смесей. I. Вязкость строго регулярных смесей.** **Вандор** (Physikalisch-chemische Eigenschaften binärer Mischungen. I. Die Viskosität streng regulärer Mischungen. **Vándor J.**), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 6, № 1-2, 1—13 (нем.; резюме русс., англ.)

На основе экспоненциального ур-ния вязкости (Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей, М., 1945; Eyring H., J. Chem. Phys., 1936, **4**, 283; 1937, **5**, 716, 896) при помощи квазихим. метода (Rushbrooke J. S., Proc. Phys. Soc., 1936, **A 166**, 296) выведено логарифмически аддитивное ур-ние вязкости строго регулярных бинарных смесей. Найденное ур-ние содержит, кроме двух логарифмич. членов, и нелогарифмический, зависящий от т-ры, член, который равен нулю, если смесь идеальна и соответственно теплота смешения равна нулю. При этих условиях полученное ур-ние сводится к ур-нию Аррениуса (Arrenius S., Z. phys. Chem., 1887, **1**, 287); тем самым доказано, что последнее применимо лишь к идеальным смесям. При приблизительном равенстве вязкости идеальной смеси и составляющих ее компонентов ур-ние Аррениуса упрощается дальше, переходя в нелогарифмич. линейное аддитивное ур-ние вязкости. Более простое выражение, употребленное ранее в теории смесей (Porter, Trans. Faraday Soc., 1920, **16**, 336; Van Laar — Lorenz., Z. anorg. Chem., 1925, **145**, 239) вместо квазихим. соотношения, неприменимо к строго регулярным смесям, так как условием выполнения указанного простого выражения является нулевое значение

теплоты смешения и идеальный характер смесей, а также равенство нулю логарифмич., зависящего от т-ры, члена. В. Ц.

9207. Физико-химические свойства бинарных смесей. II. Вязкость разбавленных растворов. Связь между молекулярным весом и вязкостью. В а н д о р (Physikalisch-chemische Eigenschaften binärer Mischungen. II. Viskositätsgleichungen verdünnter Lözungen. Beziehungen zwischen Molgewicht und Viskosität. V á n d o r J.), Acta chim. Acad. sci hung., 1955, **6**, № 1-2, 15—32 (нем.; резюме русс., англ.)

При применении выведенного в первой части (см. реф. 9206) ур-ния вязкости идеальных и строго регулярных бинарных смесей к сильно разб. р-рам оказалось, что после введения известного из кинетич. теории газов соотношения между вязкостью и коэфф. самодиффузии получаются предложенные ранее ур-ния (Staudinger H., Heuer W., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1930, **63**, 222; 1932, **65**, 267; Phys. Chem., 1931, **A153**, 391; Kuhn W., Kolloid.-Z. 1933, **62**, 269; 1934, **68**, 2; 1936, **76**, 258; Helv. chim. acta, 1934, **26**, 1394; Huggins M. L., J. Phys. Chem., 1938, **42**, 911). При введении же ур-ний вязкости жидкостей Френкеля и Эйринга (см. реф. 9206) получается логарифмич. соотношение между истинной и внутренней вязкостью и мол. весом. Ур-ние Штаудингера и его разновидности (Fordyce, Hibbert, J. Chem. Soc., 1939, **61**, 1910; Kuhn W., Kuhn H., Helv. chim. acta, 1947, **30**, 1233; J. Chem., 1938, **16**, 838) не являются специфич. для р-ров макромолекул. Так как ни одно из выражений $\eta_{уд} / \varphi_l$, где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость, а φ_l — молярная дробь, не зависит от конц-ии, то упомянутые ур-ния выполняются исключительно в случае идеальных р-ров, а р-ры макромолекул могут считаться идеальными только в очень грубом приближении. Найденное автором гиперболич. ур-ние вязкости дает для $\eta_{уд} / \varphi_l$ выражение, зависящее от конц-ии, и при $\varphi_l \to 0$ приводится к ур-нию Штаудингера. Разложением в степенной ряд этого же выражения получается ур-ние Хаггинса, которое в свою очередь при $\varphi_l \to 0$ переходит ур-ние Эйнштейна. Так как р-ры макромолекул могут считаться идеальными или регулярными разб. р-рами лишь в очень грубом приближении, из ур-ний, определяющих соотношение между вязкостью и мол. весом, повидимому, нельзя сделать никаких надежных выводов относительно линейного характера макромолекул или их отклонения от линейности, а также относительно разветвлений, образования клубков и т. п. В. Ц.

9208. Точное решение системы дифференциальных уравнений Навье-Стокса для тяжелых жидкостей со свободной поверхностью. Д у м и т р е с к у (O soluţie exactă a sistemului de ecuaţii diferenţiale Navier-Stokes, pentru fluidele grele cu superafaţa liberă. D u m i t r e s c u D.), Comun. Acad. R. P. Române, 1954, **4**, № 3—4, 115—122 (рум.; резюме русс., франц.)

Точное интегрирование системы дифференциальных ур-ний Навье-Стокса для случая постоянного и равномерного движения несжимаемой вязкой жидкости со свободной поверхностью под действием сил тяжести приводится к задаче Дирихле. В двух изученных частных случаях — бесконечном плоском движении и движении в канале прямоугольного постоянного сечения — показано, что скорость максимальна в точках, лежащих под свободной поверхностью В. Ц.

9209. Об измерении вязкости жидкости методом колеблющегося диска. М а р и н с, В а н - П а м е л (Étude de la méthode du disque oscillant, pour la mesure de la viscosite des fluides. M a r i e n s P., V a n P a e m e l O.), Bull. Inst. internat. froid, 1955, annexe, № 2, 169—174 (франц.; резюме англ.)

Теоретически рассматривается метод измерения вязкости жидкости путем наблюдения колебаний диска, погруженного в исследуемую жидкость. Получена ф-ла, связывающая вязкость жидкости с измеримыми механич. величинами и пригодная для вычислений в широком интервале т-р при толщине диска 0,8—0,9 *мм*. Результаты вычислений удовлетворительно согласуются с другими методами. В. Ц.

9210. Поверхностное натяжение и вязкость жидкостей. С а й м о н с, В и л ь с о н (Surface tension and viscosity of liquids. S i m o n s J. H., W i l s o n W. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 613—617 (англ.)

На основании кинетич. представлений о поведении молекул различных жидкостей при испарении и при вязком течении найдены эмпирич. ур-ния, связывающие энергию испарения $\Delta E_{исп}$, поверхностное натяжение $\sigma_{кип}$ при т-ре кипения $[T_{кип}]$ и $T_{кип}$, а также энергию активации вязкого течения $\Delta E_{вязк}$ и $T_{кип}$. Для конденсированных инертных газов (ИГ) $\Delta E_{исп} = {}^1/_2 RT_{кип} + A_{кип}\sigma_{кип}$ ($A_{кип}$ — суммарная поверхность сферич. молекул в 1 *г-моле*). Для многоатомных фторуглеродных соединений (ФС) должна быть учтена также энергия вращения, близкая к 1,212 $RT^{1,2}_{кип}$, так что для этих соединений $\Delta E_{исп} = \sigma_{кип}A_{кип} + 1{,}212\, RT^{1,2}_{кип} + {}^1/_2 RT_{кип}$. Для углеводородов (У) $\Delta E_{исп} = A_{кип}\sigma_{кип} + 1{,}212\, RT^{1,2}_{кип}$. Для ИГ и ФС $\Delta E_{вязк} = 1{,}212\, RT^{1,2}_{кип}$, для У $\Delta E_{вязк} = 1{,}212\, RT^{1,2}_{кип} - 1000$. Установлено также, что при нормальной $T_{кип}$ для нормальных ФС $\Delta E_{вязк} = A_{кип}\sigma_{кип} + {}^1/_2 RT_{кип} + \Delta E_{вязк}$, а для нормальных У $\Delta E_{исп} = A_{кип}\sigma_{кип} + {}^1/_2 RT_{кип} + \Delta E_{вязк} - 1000$. Во всех случаях вычисленные величины удовлетворительно согласуются с опытными. А. Г.

9211. Ассоциация в бинарных жидких смесях. Р о т х а р д т (Zur Assoziation in binären Flüssigkeitsgemischen. R o t h h a r d t L u d w i g), Z. phys. Chem. (Leipzig), 1955, **204**, № 3/4, 215—222 (нем.)

Сжимаемость смеси двух жидкостей разлагается на два слагаемых; первое составляется аддитивно из сжимаемостей обеих компонент, а второе характеризует ассоциацию в данной системе. Из эксперим. данных о зависимости этой величины от состава можно сделать вывод о преобладающем типе ассоциации в данной бинарной смеси. А. Л.

9212. Молекулярная скорость звука и молекулярная сжимаемость органических соединений, содержащих галоиды. Н о м о т о (Molecular sound velocity and molecular compressibility of organic halogen compounds. N o m o t o O t o h i k o), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 1, 31—35 (англ.)

Молекулярная скорость звука в жидкости $R = MV^{1/3}\rho^{-1}$ и молекулярная сжимаемость $W = M\beta^{-1/7}\rho^{-1}$ (M — мол. вес, V — скорость звука *м/сек*, ρ — плотность *г/см³*, β — адиабатич. сжимаемость 10^{-12} *см²/дн*) независимы от т-ры и аддитивны в отношении состава молекулы. Аддитивность R нарушается в молекулах, содержащих атомы галоида. В смесях аддитивность в отношении состава соблюдается более строго для скорости звука, чем для сжимаемости. Рассчитано, что в органич. жидкостях, молекулы которых содержат J, Br, Cl и F, колебания величин соответствующих инкрементов меньше для W, чем для R. Средние значения инкрементов W для связей C—J

19,76; C — Br 15,72; C — Cl 13,05; C — F 6,92, а инкрементов *R* для связей: C—J 284,0; C — Br 232,4; C — Cl 230,0; C — F 113, для атомов J 285,9; Br 238,4; Cl 233,5; F 110. Б. К.

9213. **Теория жидких предельных углеводородов. Курата, Исида** (Theory of normal paraffin liquids. Kurata Michio, Isida Sin-iti), J. Chem. Phys.. 1955, **23**, № 6, 1126—1131 (англ.)

Развита дырочная терия предельных углеводородов в жидкой фазе, использующая математич. аппарат теории растворов полимеров (Flory P. J., J. Chem. Phys., 1944, **12**, 425) и учитывающая отклонение формы молекулы от сферы. Теория выражает физ. константы предельных углеводородов через число атомов углерода в молекуле и дает значения крит. т-ры, крит. давления, т-ры кипения и теплоты испарения, хорошо согласующиеся с найденными на опыте. С. Г.

9214. **Перенос тепла в жидком гелии II через очень тонкую щель. Иноуэ** (Heat transfer in liquid helium II through an extremely fine slit. Inoue Tokuzo), J. Phys. Soc. Japan, 1953, **8**, № 4, 450—454 (англ.)

Автор рассчитывает перенос тепла через узкие щели в жидком He II на базе модели двух жидкостей и внутренней конвекции, предполагая наличие пленки чистой сверхтекучей жидкости у стенок и вводя силу внутреннего трения $A_1\rho_n\rho_s = (v_n - v_s)$ между сверхтекучей и нормальной компонентами в массе жидкости, несколько отличную от предложенной ранее (Gorter C. J., Phys. Rev., 1948, **74**, 1544). Получена ф-ла теплопроводности: $\langle K\rangle = (ts_\lambda^2\,\rho^4 T^{2r+1} / T_\lambda^{2r})(D+b) \times (D+b+t)$, где $t = (T_\lambda^r - T^r) / A_1\rho^2 T^r$; $D = d^2/12\eta_n$; $b = dT_\lambda^r\, T^{-r} / 2B_\rho{}^2$; η_n — коэфф. внутреннего трения в нормальном He II; d — ширина щели; T_λ — т-ра λ-точки; s_λ — уд. энтропия при этой т-ре; r — численная константа $\approx 5{,}5 - 5{,}6$; B — величина, связанная с внутренним трением между сверхтекучей пленкой и остальной жидкостью. Эта ф-ла дает хорошее согласие с эксперим. данными, включая также случай очень узких щелей ($< 1\ \mu$), для которых $\langle K\rangle \approx s_\lambda^2 T^{r+1} d / 2BT_\lambda^r$. Другая ф-ла (London F., Zilsel P. R., Phys. Rev., 1948, **74**, 1148) получается из общей как спец. случай для сравнительно широких щелей и далеких от T_λ т-р. При $T \approx T_\lambda$ приближенно $\langle K\rangle \approx s_\lambda^2 \times (T_\lambda^r - T^r)\,T^{r+1} / A_1 T_\lambda^{2r}$. Произведен численный расчет величин B и A_1: $B/d = (6{,}6 - 6{,}7)\cdot 10^5$ *см³/г сек*, $A_1 = 7{,}6\cdot 10^1$ *см³/г сек*, а также крит. скорости (приводится таблица). В. У.

9215. **Квантовомеханическая теория жидкого гелия II. Камия** (液體ヘリウムの理論. II. 神谷健見), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 75, 1—6 (япон.; резюме англ.)

С использованием результатов предыдущей статьи (РЖХим, 1956, 286) рассчитаны теплота испарения (15,2 *кал/моль* при эксперим. значении 14,2 *кал/моль*) и скорость сверхтечения ($1{,}66\cdot 10^4$ *см/сек*) для жидкого гелия при 0° K. В. У.

9216. **Жидкий гелий и жесткая сферическая модель. Такэмура** (液體ヘリウムと剛體球模型. 竹村哲男), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 71, 46—50 (япон.)

Теоретическое обсуждение пригодности этой модели. В. У.

9217. **Теория жидкого гелия, основанная на модели жесткой сферы. Такэмура** (剛體球模型による液體ヘリウムの理論. 竹村哲男), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю. 1954, № 75, 65—72 (япон.)

Используется введенная в предыдущей работе (реф. 9216) модель. Получено выражение для энергетич. спектра жидкого гелия путем решения задачи о собственных значениях для колеблющихся мембран в 3*N*-мерном пространстве (*N* — число жестких сфер атомов), имеющих различные фиксированные области. В. У.

9218. **Проблема жидкого гелия. Некоторые новые аспекты. Донт, Смит** (The problem of liquid helium-some recent aspects. Dount J. G., Smith R. S.), Revs. Mod. Phys., 1954, **26**, № 2, 172—236 (англ.). Успехи физ. наук, 1955, **56**, № 3.

Обзор. Библ. 450 назв. В. Ц.

9219. **Классификация жидкостей по характеру когезионных сил. Михайлов В. В.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 1127—1129

Считая, что в жидкостях сохраняется тот тип связи, который существовал в твердом в-ве, автор классифицирует жидкости по типу связи на молекулярные, металлич., гетерополярные и жидкости с водородной связью. Высказано предположение, что существование жидкостей с ковалентной связью между частицами невозможно или маловероятно. Д. Ч.

9220. **Физика жидкостей и газов. Каплер** (Physik der Flüssigkeiten und Gase. Kappler Eugen), Naturforsch. und Med. Deutschland, 1939—1946 (1953), **10**, 1—348 (нем.)

Обзор работ, выполненных в 1939—1946 гг. в Германии по физике жидкостей и газов. Изложены следующие вопросы физики жидкостей: термодинамика и статистич. механика (ур-ния состояния и параметры состояния, фазовые переходы, коэфф испарения, аккомодации и конденсации и образование капель. термодинамика жидких смесей и р-ров, явления переноса, поверхностное натяжение; библ. 62 назв.), распространение звука (скорость и поглощение звука, давление звукового излучения, скорость звука и строение жидкостей; библ. 26 назв.). диэлектрич. оптич. и магнитные свойства (библ. 69 назв.), электропроводность электролитов (библ. 20 назв.). По физике газов (библ. 193 назв.) изложены: термодинамика и кинетич. теория (ур-ния состояния и теплоемкость газов, явления переноса), распространение звука, диэлектрич. и оптич. свойства, электрич. ток в газах (плазма, тлеющий разряд, дуга, пробой, разряд в газе как средство спектрального анализа). Рассмотрены также границы измерительной техники и некоторые вопросы теории броуновского движения. В разделе «физика коллоидов» (библ. 501 назв.) изложены: общая часть, разделение коллоидов, величина и форма частиц, агломерация, поверхностные явления, макромолекулы, термомеханич. свойства, оптич. и электрич. свойства, вязкость В. Ц.

9221. **5-й германский конгресс реологов во Франкфурте на-Майне. Умштеттер** (Die 5. Deutsche Rheologentagung in Frankfurt/M., Umstätter H.), Chemiker Ztg, 1955, **79**, № 15, 521 — 522 (нем.)

9222. **Явления переноса в расплавах и механизм плавления. Уббелоде** (Transport phenomena in melts and the mechanism of melting. Ubbelohde A. R.), Nuovo cimento, 1955, **1**, Suppl., № 2, 126—139 (англ.)

Доклад о современном состоянии вопроса. Содержит следующие пункты: 1. Представление о ближнем порядке в расплавах. 2. Анизотропные полиметиленовые молекулы. 3. Механизм плавления в-в с жесткими анизотропными молекулами. 4. Механизм плавления ароматич. углеводородов с жесткими молекулами. 5. Термодинамич. параметры плавления. 6. Энтропии павления. 7. Изменения объема при плавлении. 8. Вязкости расплавов

жестких анизотропных молекул. 9. Механизм переноса в расплавах других типов. 10. Ионные кристаллы с низкой точкой плавления. В. У.

9223. Уравнение состояния в аналитической форме. Исикава (An equation of state in analytical form. Ishikawa Tetsuya), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 9, 570—574 (англ.)

Из предложенного автором ур-ния состояния (РЖХим, 1955, 23214) рассчитана степень ассоциации для нескольких сильно полярных жидкостей (ацетон, метиловый, этиловый и пропиловый спирты, уксусная к-та и вода) и проведено сравнение с данными других авторов. По изотермам воды в интервале т-р от 200 до 600° и при давл. до 2500 *бар* оценена ошибка, которую дает ур-ние состояния автора. А. Л.

9224. Второй вириальный коэффициент для взаимодействия несходных молекул. Кихара, Коба (Second virial coefficient between unlike molecules. Kihara Taro, Koba Saburo), J. Phys. Soc. Japan, 1954, **9**, № 5, 688—689 (англ.)

«Ядерная» модель молекулы, обсужденная ранее (РЖХим, 1955, 36821), применена для расчета 2-го вириального коэфф. B_{AB} при взаимодействии между несходными молекулами A и B в неполярном газе, описываемом потенциалом Леннард-Джонса $U_{AB}(\rho) = U_{0AB}[(\rho_{0AB}/\rho)^{12} - 2(\rho_{0AB}/\rho)^6]$ (ρ — расстояние между «ядрами» молекул). U_{AB} явным образом входит в выражение для B_{AB}. Численные значения B_{AB} для ряда газовых смесей при различных т-рах известны из литературы; по этим значениям вычислены «модельные константы» U_{0AB} и ρ_{0AB} для чистых газов и смесей Ar, Ar; Ar, H_2; H_2, H_2; H_2, N_2; N_2, N_2; N_2; O_2; O_2, O_2; O_2, C_2H_4; C_2H_4, C_2H_4; C_2H_4 Ar. Показано, что $\rho_{0AB} = (1/2)(\rho_{0AA} + \rho_{0BB})$; $U_{0AB} = (U_{0AA}U_{0BB})^{1/2}$. С. Ф.

9225. Третий вириальный коэффициент газа Леннард-Джонса, рассчитанный по методу Кихара с таблицами для потенциальной функции с показателями 6—9. Эпстейн, Хибберт, Пауэрс, Ро (The third virial coefficient of a Lennard-Jones gas by Kihara's method with tables for the 6—9 potential. Epstein Leo F., Hibbert Celesta J., Powers Marion D., Roe Glenn M.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 3, 464—468 (англ.)

По опубликованной ранее ф-ле Кихара (РЖХим, 1955, 36821) третий вириальный коэфф. C выражается через степенной ряд вида $\Sigma_j \beta_j \theta^{(s-6)j/s}$, где $\theta = \varepsilon / kT$, s — показатель в потенциальной функции Леннард-Джонса $U_s(r) = [\varepsilon/(s-6)][6(r_0/r)^s - s(r_0/r)^6]$ (r — расстояние между молекулами), а $\beta_j(s)$ — сложные двойные интегралы. Авторы рассчитали $\beta_j(s)$ на электронной счетной машине для $s = 9$ и для j до 20. Вычислены $C_9(\theta)$ для $0 < \theta < 2$ и сравнены с результатами расчета Кихара для $s = 9$ и $s = 12$. А. Л.

9226. Неидеальный газ, как задача об ассоциации. Уэлтнер (Imperfect gas as an association problem. Weltner William, Jr), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 153—154 (англ.)

Для газов типа паров метанола, молекулы которых способны объединяться в группы из нескольких молекул, рассмотрен вопрос о выражении вириальных коэфф. через хим. константы равновесия для процесса группирования. Считается, что в образовавшемся ассоциате («полимере») все молекулы эквивалентны. Приводятся полученные на этой основе выражения для второго и третьего вириальных коэфф. через константы равновесия р-ций образования димеров и тримеров. Имеющееся расхождение с Уолли (РЖФиз, 1954, 10177) объясняется тем, что в работе Уолли молекулы полимера не считались эквивалентными, а процесс группирования рассматривался как последовательное присоединение отдельных молекул. На примере простого потенциала (Hirschfelder, McClure, Weeks, J. Chem. Phys., 1942, **10**, 201) показано, что при низких т-рах в ур-нии состояния необходимо учитывать наличие высоких полимеров не только для молекул с гомеополярной связью, но, возможно, и в случае полярных молекул. Р. З.

9227. О второй вязкости одноатомных газов. Халатников И. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 2, 253—254

Под одноатомным газом понимается совокупность частиц, каждая из которых характеризуется тремя степенями свободы. Показано, что такой газ не имеет второй вязкости не только в случае статистики Больцмана (Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Механика сплошных сред. Изд. 1. М.—Л., 1944), но и тогда, когда он подчиняется квантовой статистике (Ферми или Бозе), если только энергия является степенной функцией импульса. В. Ц.

9228. Вязкость газов и теория соответственных состояний. Уолли (The viscosity of gases and the theory of corresponding states. Whalley E.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 5, 485—491 (англ.)

Изучена вязкость газов с точки зрения теории соответственных состояний. Кривая зависимости приведенной вязкости η_r от приведенной т-ры T_r сравнивается с теоретич. кривыми, полученными для межмолекулярных потенциалов (12,6), (exp-6) и потенциала Сезерланда. Потенциал Сезерланда дает наилучшие результаты в широком интервале т-р 80—180° К. Предполагается, что он может быть использован для экстраполяции вязкости при высоких т-рах, когда эксперим. данных недостаточно. График $\eta_r - T_r$ может быть использован для оценки вязкостей простых газов из критич. данных и критич. данных из вязкостей. Т. Ф.

9229. Заметка к теории явлений переноса в многоатомных газах. Исихара (Note on the theory of transport phenona in polymeatomic gases. Ishihara Akira), J. Phys. Soc. Japan, 1953, **8**, № 6, 799 (англ.)

Получен квантовомеханич. аналог ур-ния, описывающего явления переноса в газе с внутренними степенями свободы и выведенного ранее для классич. случая (Wang Chang C. S., Uhlenbeck G. E., U. S. Navy Departament, Contract Nord, 1951, july, 7924). В. Ц.

9230. Эффект Джоуля—Томсона для водорода. Бер (Zur Kenntnis des Joule-Thomson-Effektes in Wasserstoff. Baehr H. D.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 1, 32—35 (нем.)

На основании литературных данных вычислены коэфф. Джоуля — Томсона и теплоемкость для давл. от 180 *атм* в интервале 60—80°К. Ю. М.

9231. Сжимаемости газов. I. Метод Бернета. Усовершенствованный метод обработки данных. Распространение метода на газовые смеси. Пфефферл, Гофф, Миллер (Compressibility of gases. I. The Burnett method. An improved method of treatment of the data. Extension of the method to gas mixtures. Pfefferle William C., Jr, Goff John A., Miller John G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 509—513 (англ.)

Измерения проводились на установке описанного ранее типа (Burnett E. S., J. Appl. Mech., 1936, 58, A136). Газ, находящийся в сосуде I постоянного объема под давлением P_1, перепускается в откачанный сосуд II, находящийся при той же т-ре. После установления давления P_2 из сосуда II откачивается газ и снова впускается газ из сосуда I. Таким образом получается ряд уменьшающихся значений давления P_1; P_2; P_3... Из

этих значений по методу наименьших квадратов вычисляют N — отношение объемов I : II — и вириальные коэфф. для данного газа. Совпадение значений N для разных газов свидетельствует о надежности данных. Измерена сжимаемость гелия, азота, двуокиси углерода и одиннадцати смесей He— CO_2, He—N_2 и N_2 — CO_2 при 30° до давл.120 *атм*. Рассчитаны второй, третий и четвертый вириальные коэфф., а также коэфф. взаимодействия для бинарных смесей. А. Л.

9232. **Расчет адиабатического коэффициента сжимаемости для газовой смеси. Энон** (Calcul du coefficient de compressibilité adiabatique d'un mélange gazeux. Hénon Michel), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 9,947—949 (франц.)

В предположении, что во время адиабатич. процесса изменяется только степень ионизации водорода, а все остальные компоненты газовой смеси остаются полностью ионизованными, выведена ф-ла для адиабатич. коэфф. сжимаемости с учетом давления излучения и ионизации. Предпосылки соответствуют физ. модели, применяемой в теории пульсации переменных звезд. А. Л.

9233. **Распределение свободных пробегов и времен свободных пробегов в идеальном газе. Кудрявцев Б. Б.** В сб.: Применение ультраакустики к исследованию в-ва, М., Изд. МОПИ, 1955, № 1, 23—30

Утверждается, что равенство нулю наиболее вероятной величины свободного пробега в распределении, выражаемом ф-лой $(dl / \bar{l}) \exp(-l / \bar{l})$, где l — длина свободного пробега, а $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега, свидетельствует о физич. необоснованности такого распределения. Из соображений, сходных с обычно применяемыми при выводе распределения Максвелла получено распределение молекул по длинам свободного пробега, формально аналогичное распределению Максвелла для энергии. Найдено также распределение вероятностей того, что в последовательности n молекул сумма квадратов компонент свободных пробегов, взятая вдоль произвольно выбранного направления x, будет заключена между x и $x + dx$, и распределение сумм квадратов пробегов в последовательности n соударяющихся молекул. Полученные ур-ния использованы для нахождения закона распределения времен свободных пробегов отдельных молекул или последовательности соударяющихся молекул. А. А.

9234. **Учет большого числа диффузионных сопротивлений или сопротивлений перехода при перегонке и сходных процессах разделения. Кун** (Berücksichtigung einer Mehrzahl von Diffusions- oder Übergangswiderständen bei der Destillation und ähnlichen Trennvorgängen. Kuhn Werner), Helv. chim. acta, 1954, **27**, № 5, 1407—1422 (нем.)

Работа посвящена теории перегонки. Указывается, что время, необходимое для разделения весовой единицы смеси, зависит не только от диффузионного сопротивления пара, но и от диффузионного сопротивления, имеющегося в жидкости, от сопротивления переходу молекул между паром и жидкостью, от хим. сопротивления, локализованного в паре или в жидкости. Число ступеней разделения n_ω, которое может быть достигнуто при данной скорости газа u_1, в колонне высотой L, равно: $n_\omega = LB_1B_2 / u_1a_1C_1(B_1 + B_2)$, где B_1 и B_2 — константы, характерные для сопротивлений диффузии и перехода в среде 1 и 2, C_1 — конц-ия в моль·10^{-3} в паровой фазе и $a_1\sqrt{2}$ — радиус трубки в трубчатой колонне. Кинетически можно точно подсчитать сопротивление, которое препятствует установлению равновесия распределения между паром и жидкостью в граничном слое. В случае дистилляции водосодержащих систем под низким давлением это сопротивление определяется по уменьшению теоретич. числа ступеней разделения. Э. Ч.

9235. **К вопросу о возникновении зарядов в жидкостях при течении. Хампель, Лютер** (Zur Frage der elektrostatischen Aufladung strömender Flüssigkeiten. Hampel B., Luther H.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 9, 252—253 (нем.)

Изучена электростатич. зарядка движущейся жидкости с малой диэлектрич. постоянной. Исследование проведено в полностью изолированном от наружного воздуха приборе (во избежание контакта с кислородом и водой), в котором с помощью абсолютно чистого сухого азота жидкость перекачивалась из одного стеклянного сосуда в другой через капиллярную платиновую трубку длиной 25 *см* и внутренним диам. 0,15 *см*. В опытах с *н*-гептаном (I), полностью очищенным от примеси воды и других полярных в-в, электризация не обнаружена. При добавлении к I незначительных кол-в полярных в-в (II) (C_2H_5OH, $C_2H_5NH_2$, CH_3COOH, $CH_3COOC_5H_9$ и т. п.) возникает заряд, величина которого сначала возрастает с ростом конц-ии II, а затем, по достижении некоторого максим. значения, зависящего от природы добавки, снова падает (в связи с возросшей электропроводностью). Сделано предположение, что зарядка жидкостей, применяющихся в технике,— бензин, бензол, эфир и т. п. — тоже обусловлена наличием примесей полярных в-в. И. Г.

9236. **Нейтронографическое исследование жидкой ртути. Вайнйард** (Neutron diffraction study of liquid mercury. Vineyard George H.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 10, 1665—1667 (англ.)

Проведено нейтронографич. изучение жидкой ртути с целью проверки противоречивых рентгенографич. данных (Debye P., Menke H., Phys. Zeit., 1930, **31**, 797; Menke H., Phys. Zeit., 1933, **33**, 593; Boyd R. N., Wakeham H. R. R., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 958; Campbell J. A., Heildebrand J. H., J. Chem. Phys., 1943, **11**, 330). В отличие от рентгенограмм, полученных ранее по методу отражения, нейтронограммы были получены методом прохождения. Ртуть помещалась между двумя стенками из тонкой (0,001 дюйма) ванадиевой фольги; расстояние между стенками 0,052 дюйма. Для очистки ртуть трижды перегонялась. Т-ра образца поддерживалась на уровне 23±1°. Нейтроны из котла монохроматизировались отражением от плоскости (200) монокристалла свинца ($\lambda = 1{,}07$ A). Нейтронограммы исправлялись на некогерентное рассеяние, на рассеяние ванадиевой фольгой, на многократное рассеяние и на поглощение в образце. Максимумы на нейтронограмме наблюдались при значениях $\sin \vartheta / \lambda$ 0,194; 0,361; 0,523 и 0.685 A^{-1}. Функция атомной плотности $\rho(r)$ получалась из нейтронограмм с помощью Фурье-преобразования; интегрирование производилось до значения $\sin \vartheta / \lambda$, 0,723. Первый максимум кривой $\rho(r)$ соответствует 8,3 ближайшим соседям (рентгеновские данные 10) на расстоянии, немного превышающем 3 A. Наблюдается лишь относительное сходство между координационными оболочками в твердой и жидкой ртути. Обнаруживаемый иногда рентгенографич. внешний максимум при $\sin \vartheta / \lambda$ 0,11 нейтронографически не подтвердился. Р. О.

9237. **Определение времени протонной спин-решеточной релаксации в жидкостях методом потока. Ганссен** (Bestimmung der Protonen-Spin-Gitter-Relaxationszeit von Flüssigkeiten mit einer Strömungsmethode. Ganssen Alexander), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 1, 54—61 (нем.)

Методом, близким к методу ядерной индукции Блоха, с использованием течения жидкости, определены время протонной спин-решеточной релаксации T_1 воды и некоторых органич. в-в. Согласно теории ядерной ин-

дукции Блоха при наложении на образец постоянного магнитного поля намагничение M приближается к равновесному значению M_0 по ф-ле $M_0[1-\exp(-t/T_1)]$; зная форму этой функции, можно найти T_1. Через цилиндрич. трубку, помещенную между полюсами постоянного магнита, пропускалась исследуемая жидкость. Средняя скорость течения выбиралась так, чтобы время движения жидкости в поле постоянного магнита и высокочастотной катушки было меньше времени релаксации; в этом случае в жидкости равновесие не успевает установиться, и сигнал не наблюдается. При остановке течения в приемной катушке индуцируется сигнал, который фотографируется 16,5 раза в сек. По изменению величины сигнала определяется T_1. Время T_1 в чистой воде при т-ре 17° равно 2,35 сек. и уменьшается при добавлении малых кол-в $MnSO_4$: для концентраций 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} *М* время T_1 равно 1,6; 0,5; 0,1 сек. соответственно. Для органич. жидкостей найдены следующие значения T_1: для амилалкоголя 1,2; этилалкоголя 2,3; метилалкоголя 3,2; бензола 3,1 и этилового эфира 3,9 сек. Ошибка оценивается величиной 0,2 сек. К. В.

9238. Диффракция рентгеновских лучей в жидкой сере. Принс (X-ray diffraction in liquid sulfur. Prins J. A.), Physica, 1954, **20**, № 2, 124—128 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование жидкой серы в интервале т-р 100—340° с применением Mo-излучения, отфильтрованного с помощью Zn фильтра. Нагревание производилось с помощью вольфрамовой спирали, образец помещался в капилляре из линдемановского стекла (диаметр капилляра 0,4 *мм*, толщина стенок 20 μ) и вращался во время съемки. Четкие рентгенограммы получались в течение 4 час. На рентгенограмме жидкой серы обнаружены 4 максимума, соответствующие межплоскостным расстояниям 5,5; 3,6 (главный максимум); 1,72 и 1,03 A. При повышении т-ры интенсивность первого максимума сильно возрастает и приближается к интенсивности главного максимума, которая остается неизменной. Кроме того, первые два максимума, не изменяя положения, несколько расширяются и при т-рах выше 300° практически сливаются. Автор полагает, что эти два обстоятельства создают впечатление того сдвига главного максимума, который наблюдался выше 160° (Gingrich N. S., J. Chem. Phys., 1940, **8**, 29) и выше 220° (Blatchford, A. H., Proc. Phys. Soc., 1933, **45**, 493). Два других максимума (1,72 и 1,03 A) слабы и размыты; их положение и интенсивность не зависят от т-ры образца. Изучалась также кристаллизация серы при медленном и внезапном охлаждении. В. К.

9239. Исследование интенсивности анизотропного рассеяния некоторых групп жидкостей в связи с оптической анизотропией кристаллов. Вукс М. Ф., Даденкова М. Н. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Киев, Изд-во ун-та, 1954, 184—189

Работа является дальнейшим развитием работ одного из авторов (РЖХим, 1955, 7119; 1956, 315). Исследован ряд жидкостей, кристаллизующихся в правильной системе, которые вблизи точки плавления должны давать малую анизотропную составляющую рассеяния, увеличивая ее по мере нагревания. На ряде кривых показана правильность этого утверждения. В других жидкостях (ксилол, орто- и метадихлорбензол, метадибромбензол), имеющих большую составляющую анизотропного рассеяния вблизи точки плавления, это рассеяние ослабляется с повышением т-ры, также в согласии с ожиданиями авторов. В. Ч.

9240. О жидких сегнетоэлектриках. Семенченко В. К., Азимов М., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1342—1344

Развиваемые одним из авторов (Ж. физ. химии, 1947, **21**, 1461; 1952, **26**, 1337; Вестн. МГУ, 1948, **8**, 11, 103) взгляды на тождество крит. (включая и находящиеся вне самой крит. точки ложные крит. точки) переходов и фазовых переходов II рода приводят к выводу, что ограниченно растворяющиеся друг в друге жидкости должны вести себя в крит. области подобно сегнетоэлектрикам, т. е. их диэлектрич. проницаемость должна проходить как в истинной, так и в ложных крит. точках через максимум. Из термодинамич. соображений показано, что в первом случае диэлектрич. проницаемость проходит через максимум, стремящийся к ∞, а во втором — через конечный максимум. С целью проверки этого вывода методом биений на длине волны 300μ исследованы диэлектрич. проницаемости ограниченно растворимых систем: нитробензол–гептан при 12 конц-иях и нитробензол — гексан при 16 конц-иях при различных т-рах. Т-ра поддерживалась с точностью до 0,01°, а в некоторых случаях до 0,005° при помощи термостата ТС-15. Результаты наблюдений подтвердили теоретич. выводы. Отмечается, что максимумы диэлектрич. проницаемости затухают при удалении конц-ии от крит. гораздо медленнее, чем максимумы вязкости и теплоемкости. Авторы объясняют это явление тем, что развитие этих максимумов связано с флюктуациями конц-ии и ориентации только одного из компонентов, нитробензола, обладающего большим дипольным моментом, тогда как второй компонент (гептан или гексан) лишен дипольных моментов. В. Ц.

9241. Вязкость HD и He^3 между 14°K и 20°K. Беккер, Мизента (Die Zähigkeit von HD und He^3 zwischen 14°K und 20°K. Becker E. W., Misenta R.), Z. Phys., 1955, **140**, № 5, 535—539 (нем.)

Вязкость HD и He^3 в интервале 14° — 20°K измерялась описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 49469). Установлено, что в этом температурном интервале вязкость подчиняется законам квантовой механики (вязкость HD является средним арифметическим вязкостей H_2 и D_2), а при т-ре жидкого водорода — законам классич. механики (вязкость He^3 ниже вязкости He^4). При учете опытов по рассеиванию скрещивающихся молекулярных пучков полученные данные спорны. Э. Ч.

9242. Вязкость стекловидного глицерина в области затвердевания. Прод'омм (Viscositè de la glycérine vitreuse dans le domaine de transformation. Prod'homme Micheline, m-lle), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 1, 78—79 (франц.)

Методом дифференциальной дилатометрии изучено изменение вязкости с т-рой стекловидного глицерина в области от —70 до —115° при сжатии глицериновой палочки и измерении ее деформации со временем при постоянной т-ре. Получены значения вязкости 10^{11}—10^{15} *пуаз*; они хорошо согласуются с кривой изменения вязкости стекла в зависимости от т-ры. Значение вязкости 10^{13} *пуаз*, соответствующее явлению затвердевания стекла, в случае стекловидного глицерина соответствует т-ре —90°. Около этого значения при возрастающей т-ре наблюдается начало резкого изменения физ. свойств стекловидного глицерина. Т. Ш.

9243. Объемная вязкость. (II). Каррелли, Ченнамо [La viscosità di volume — (II). Carrelli A., Cennamo F.], Nuovo cimento, 1954, **12**, № 1, 1—4 (итал.; резюме англ.)

Излагаются результаты измерения коэфф. объемной вязкости η′ в амиловом спирте, бензоле и CCl_4 по наблюдению акустич. ветра при разных диаметрах труб и различных частотах. Абс. значения η′ или значения отношения η′ к коэфф. сдвиговой вязкости η не приводятся, но содержатся данные, подтверждающие наличие объемной вязкости и указывающие на ее роль при рас-

пространении ультразвука в исследованных жидкостях. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 326. Б. К.

9244. Замечания к проблеме измерения вязкости неньютоновских жидкостей. Фриц, Крёпелин (Bemerkungen zum Problem der Viskositätsmessungen bei nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. Fritz W., Kroepelin H.), Kolloid-Z., 1955, **140**, № 2/3, 149—157 (нем.)

Обзор современного состояния проблемы измерения вязкости жидкостей, у которых сила внутреннего трения является нелинейной функцией градиента скорости. Подробно разобраны некоторые методы измерения вязкости и даны ф-лы для расчета этой нелинейной функции по данным эксперимента, а также рекомендации по устранению специфич. ошибок при измерениях. Критически обсуждены попытки классификации основных типов зависимости силы внутреннего трения от градиента скорости. Библ. 22 назв. С. Г.

9245. Аномалия вязкости переохлажденных жидкостей. Серс (Viscosity anomaly of supercooled liquids. Sears Gerald W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 604—605 (англ.)

Ранее сообщалось, что при переохлаждении жидкостей ниже их т-ры плавления на кривых логарифм вязкости —абс. т-ра обнаружена сингулярность. При исследовании других свойств (упругость пара, поверхностное натяжение, плотность) подобных аномалий не наблюдалось. Постулировано, что в переохлажденной жидкости имеется твердая фаза в виде термодинамически устойчивых субмикроскопич. палочек, которые не могут расти дальше. Для учета изменений вязкости и плотности р-ра от присутствия диспергированной фазы изучалась вязкость суспензий шелка, стекла и волокон вискозы как функция — отношения длины к диаметру частиц. Показано, что при изменении вязкости на 10% плотность меняется всего лишь на 10^{-4} % (при содержании в 1 $см^3$ 10^6 колл. частиц со средним диам. 1 μ при длине 1 *мм*). Поэтому изменение плотности практически не обнаруживается. Жидкости, в которых отсутствуют колл. частицы, не должны показывать аномалии вязкости. С. Д.

9246. Температурная зависимость вязкости спиртов. Садзи (Temperature dependence of the viscosity of alcohols. Saji Yoshiro), J. Inst. Polytechn. Osaka Univ., 1954, **B5**, № 6, 51—55 (англ.)

Измерена вязкость различных спиртов на аппаратуре, предложенной Руденко и Шубниковым (Phys. Z. der. Sowjetunion, 1934, 6, 470). Зависимость вязкости от т-ры описывается ур-ниями: 1) для этиленхлоргидрина $\ln\eta = -1{,}62 + 1{,}10{,}6\cdot10^3\ X + 0{,}0941\cdot10^6\ X^2 + 0{,}0977\cdot10^9 X^3\ (X = 1/T - 3{,}25)$; 2) для гликоля $\ln\eta = -1{,}28 + 1{,}2712\cdot10^3\ X + 0{,}5191\cdot10^6 X^2 + 0{,}0540\cdot10^9 X^3$, $(X = 1/T - 3{,}02)$; 3) для αα′-хлоргидрина $\ln\eta = -2{,}17 + 0{,}75375\cdot10^3\ X + 0{,}5659\cdot10^6\ X^2 - 0{,}5077\cdot10^9 X^3 + 0{,}4232\cdot10^{12} X^4\ (X = 1/T - 2{,}39)$; 4) для γ-монохлоргидрина $\ln\eta = -1{,}69 + 1{,}2707\cdot10^3 X + 0{,}6745\cdot10^6 X^2 + 0{,}25515\cdot10^9 X^3\ (X = 1/T - 2{,}47)$; 5) для глицерина $\ln\eta = -1{,}40 + 1{,}6277\cdot10^3 X + 0{,}2051\cdot10^6 X^2 + 0{,}8376\cdot10^9\cdot X^3 - 0{,}280\cdot10^{12} X^3\ (X = 1/T - 2{,}36)$. Приведены значения констант, входящих в ф-лу вязкости, предложенную ранее (РЖХим, 1954, 30435). В. Ц.

9247. К вопросу о реологических свойствах глицерина. Короткова А., Сандомирский Д., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 3, 264

Применяя прибор, основанный на измерении тангенциального смещения пластинки при постоянном напряжении (прибор Шведова), авторы подтвердили вывод Думанского и Хайленко, что при малых напряжениях сдвига глицерин не подчиняется закону Ньютона (РЖХим, 1955, 28418). Д. Ч.

9248. Плотности и вязкости метанола и некоторых смесей метанола и ацетона в области температур от 20 до —50°. Серс, Шелл, Досон (Densities and viscosities of methanol and some methanol-acetone mixtures over the temperature range 20° to —50° C. Sears Paul G., Shell Francis J., Dawson Lyle R.), Trans. Kentucky Acad. Sci., 1954, **15**, № 3, 81—85 (англ.)

Исходные препараты метанола (I) и ацетона (II) очищались фракционированной перегонкой. Средние фракции имели плотности 0,7865 и 0,7845 *г/мл* и проводимости $2\cdot10^{-7}$ и $1\cdot10^{-7}$ $ом^{-1}\ см^{-1}$ при 25° соответственно. Определены вязкости и плотности смесей, содержащих от 100% I до 50% I и 50% II с интервалом в 10% в области т-р от 20 до —50° через 10°. Вязкости смесей I и II определялись на трех вискозиметрах типа «Ostwald — Cannon — Fenske» с изменением времени истечения от 115 до 625 сек с непосредственным отсчетом в 0,2 сек. Измеренные вязкости отличались от вычисленных на 0,5% при 20° и 1% при —50°. Плотности определялись в двух пикнометрах из пирекса емк. 22,3 и 22,4 *мл*, откалиброванных при 20° бидистилл. водой. Средние отклонения результатов трех измерений не превышали 0,02%. Охлаждение до —50° осуществлялось твердой CO_2 в термостатированных условиях. Была найдена обратная пропорциональная зависимость между логарифмом вязкости и абс. т-рой согласно ур-нию $\eta = A \exp(B/2{,}303\,T)$, где η — вязкость, T — абс. т-ра, A — константа, $B = E/R$ (E — энергия активации вязкого потока, R — универсальная газовая константа). A, B и E были вычислены для всех смесей I и II и было найдено, что E возрастает с увеличением конц-ии I. Это указывает на ассоциацию I в полимерные группы, разрушающиеся при добавлении II. Д. Г.

9249. О времени релаксации некоторых органических молекул в чистом жидком состоянии. Гхош (On the time of relaxation of some organic molecules in pure liquid state. Ghosh Dilip Kumar), Indian J. Phys., 1954, **28**, № 4, 191—199 (англ.)

Исследовалось поглощение бензилового спирта, хлористого бензила и бензиламина в УВЧ-области 250—900 *Мгц*, при разных т-рах. Аппаратура описана автором ранее (РЖХим, 1955, 13418, 33856). Исследованные жидкости дистиллировались в вакууме после обезвоживания. Для изучения поглощения при различных т-рах ячейку с жидкостью перед помещением в волновод нагревали в бане до т-ры опыта. Величины коэфф. поглощения μ вычислялись из соотношения: $\mu = 2{,}34/\varkappa\lg(J_0/J)$, где $\varkappa$ — толщина слоя жидкости, I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего излучения соответственно. Величины a^3 (куб радиуса вращения), рассчитанные на основе теории Дебая по пику поглощения на частоте 9415 *Мгц*, для всех трех в-в дают близкие значения, т. е. a^3 не зависит от хим. природы замещ. группы; абс. величины a дают основание предполагать существование вращения замещаемых групп вокруг бензольного кольца. Изучение поглощения при различных т-рах в области 250—900 *Мгц* показало наличие двух типов поглощения у хлористого бензила и бензиламина. Величины a^3, вычисленные по этим пикам поглощения, различны для каждого в-ва и дают значения радиуса вращения. Авторы считают, что меньшее значение соответствует радиусу врещения мономера, а более высокое — радиусу вращения димера. Поведение бензилового спирта отлично от поведения двух других в-в, что авторы объясняют влиянием водородной связи, сильно увеличивающей микровязкость системы. А. С.

9250. Скорость звука и строение кремнийорганических соединений. Каннеблей, Шафс (Schallgeschwindigkeit und Konstitution in silizium-organischen Verbindungen. Kannebley G., Scha-

a f f s W.), Acustica, 1954, 4, № 6, 661—664 (нем.; резюме англ., франц.)

Оптическим методом измерены скорости звука u (точность $\pm 2‰$) в 17 кремнийорганич. соединениях с центральным атомом Si—тетраалкилсиланах, алкоксисиланах и алкилалкоксисиланах. Найденные величины удовлетворительно согласуются с рассчитанными по ур-нию $u = u_\infty \cdot s \cdot r$; $u_\infty = 1600$ *м/сек* (предельное значение скорости звука для углеводородов с очень большим мол. весом), $r = B/v$, B — собственный объем молекул, v — молярный объем жидкости, s — множитель, учитывающий упругость соударений (sB — коволюм); $s = s_n(1 - r_0/r)$, где $r_0 = \beta/(\beta + B)$, s_n — постоянная. Величины B и β — аддитивны по отношению к составу соединения. На основании данных о скоростях звука и плотностях жидкостей рассчитаны инкременты B и β, соответствующие отдельным атомам и атомным группировкам, позволяющие рассчитывать u. Расхождение между скоростями звука, вычисленными по правилу аддитивности и наблюдаемыми на опыте, не превосходят расхождения в аналогичных расчетах молекулярных рефракций, однако по абсолютной величине первые и вторые изменяются не симбатно. Подчеркнуто сходство структуры исследованных соединений. Причина обнаруженных в некоторых случаях значительных расхождений вычисленных и наблюдаемых значений u не ясна. Б. К.

9251. **Исследование поглощения ультразвука в органических жидкостях импульсным методом. Кошкин Н. И.,** В сб.: Применение ультраакустики к исследованию вещества. Вып. I. М. Изд-во МОПИ, 1955, 101—143

Приводится схема и описываются конструктивное оформление и особенности работы отдельных узлов импульсной установки, с помощью которой измерены величины α/ν^2 (α—коэффициент поглощения, ν — частота) в *н*-гексане (т-ра t от —6,5 до +50°), *н*-гептане (от — 62 до +52°), *н*-октане (от —55 до +54°), бензоле (от +6,5 до +49,5°), толуоле (от —65 до +60°), хлорбензоле (от —45 до +53°), бромбензоле (от —27 до +47°), *о*-ксилоле (от —35 до +60°), метилацетате (от —47 до +58°), бутилацетате (от —39 до +48°), амилацетате (от —44,5 до +62°) при частотах порядка 10—20 *Мгц*. В исследованном интервале частот при t = const величина α/ν^2 остается постоянной в ароматич. соединениях и слегка изменяется (4—5%) в предельных углеводородах. Качественно наблюдаемое изменение величины α/ν^2 при изменении т-ры согласуется с ожидаемым теор. в случае предельных углеводородов и противоположно ему в случае толуола, ксилола, хлор- и бромбензолов. Для исследованных жидкостей рассчитаны коэфф. второй вязкости η'. В предельных углеводородах η' изменяется с т-рой подобно коэфф. обычной вязкости η. В толуоле и хлорбензоле указанное подобие отсутствует. В бензоле η'/η монотонно увеличивается с ростом т-ры. Б. К.

9252. **Поглощение ультразвуковых волн в органических жидкостях (II). Жидкости с отрицательным температурным коэффициентом поглощения звука (а) гликоли, циклогексанол и крезол. Кисимото, Номото** [Absorption of ultrasonic waves in organic liguids (II). Liquids with negative temperature coefficient of sound absorption (a) glycols, cyclohexanol and cresol. K i s h i m o t o T a d a s h i, N o m o t o O t o h i k o], J. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, № 6 1021—1029 (англ.)

Измерены коэфф. поглощения $\alpha_{набл}$ (импульсный метод, частота $\nu = 8$ *Мгц*) и скорости звука (ультраакустическим интерферометром $\nu = 1{,}43$ *Мгц*) в гликолях, циклогексаноле и *м*-крезоле в интервале т-р 5—40°. В исследованных жидкостях $\alpha_{набл}$ уменьшается с ростом т-ры. Отношение $\alpha_{набл}$ к коэфф. поглощения, обусловленному сдвиговой вязкостью $\alpha_{вязк}$, $r = \alpha_{набл}/\alpha_{вязк}$ мало изменяется с т-рой. Среднее значение r составляет: для этиленгликоля 4,88, диэтиленгликоля 2,23, триэтиленгликоля 0,98, полиэтиленгликоля 0,89, пропиленгликоля 1,46, циклогексанола 1,14, *м*-крезола 1,32. Значения r, меньшие 1, объясняются, вероятно, ошибками эксперимента. Избыточное поглощение объяснено влиянием вязкости; из эксперим. данных вычислены коэфф. объемной вязкости. На основании температурной зависимости коэфф. сдвиговой и объемной вязкостей рассчитаны соответствующие энергии активации. Энергия активации сдвиговой и объемной вязкостей имеют одинаковый порядок (~ 8—10 *ккал/моль*), за исключением этиленгликоля (7,5—6,6 *ккал/моль*) и *м*-крезола (13,6—16,0 *ккал/моль*). Молекулярное поглощение $\alpha_{мол}/\nu^2$ для исследованных жидкостей не превышает $(30-60)\cdot 10^{-17}$. Для проверки метода было измерено поглощение звука в воде ($\nu = 24$ *Мгц*); получены значения, хорошо согласующиеся с литературными данными. Часть I РЖХим, 1956, 6306. Б. К.

9253. **О методике измерения скорости ультразвука в жидкостях. Габриэлли, Вердини** (Sulla tecnica delle misure di velocità degli ultrasuoni nei liquidi. G a b r i e l l i I t a l o, V e r d i n i L i v i o), Ricerca scient., 1955, 25, № 5, 1125—1131 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Описан импульсный метод измерения скорости ультразвука, при котором посредством соответствующего изменения расстояния между излучателем и рефлектором поддерживается постоянным время прохождения импульса в исследуемой жидкости. Метод особенно удобен при измерении зависимости скорости звука от т-ры. Приведены результаты измерения скоростей звука в бензоле, начиная от 18° до т-ры кипения, и в пальмитиновой к-те в интервале т-р от 95 до 55°, т. е. включая переохлажденное состояние. Найденные значения скоростей удовлетворительно согласуются с величинами, полученными другими способами. Б. К.

9254. **Самодиффузия в жидких металлах. Карери, Паолетти** (Self-diffusion in liquid metals. C a r e r i G., P a o l e t t i A.), Nuovo cimento, 1955, 1, Suppl., № 2, 161—165 (англ.)

Изучены коэфф. самодиффузии для жидкой Hg (при $T = 234°$ K), In (429° K), Sn (505° K) и Pb (601° K). Указывается на целесообразность поисков соотношения между значениями энергии активации самодиффузии E_0 и величинами, характеризующими жидкую фазу. Проводится сравнение процессов диффузии в кристаллич. и жидком состоянии. Утверждается, что ф-лу Зенера для самодиффузии в кристалле нельзя применять для расчета диффузии в жидкой фазе. Полученные данные указывают на различие в поведении атомов в кристаллах и жидкостях. Д. Ч.

9255. **Самодиффузия в жидких *н*-пентане и *н*-гептане. Фишман** (Self-diffusion in liquid *n*-pentane and *n*-heptane. F i s h m a n E r w i n), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 5, 469—472 (англ.)

Капиллярным методом (Anderson J. S., Saddington K., J. Chem. Soc., 1949, 381) исследовалась самодиффузия в жидких *н*-C_5H_{12} (I) и *н*-C_7H_{16} (II), меченных тритием. Спец. бронзовый закрывающийся держатель капилляров устранял потери содержимого вследствие испарения. Радиометрирование проводилось в β-трубках внутреннего наполнения. В качестве счетных смесей применялись 90% аргона + 10% I или II. При расчете коэфф. самодиффузии D использовалось решение ур-ния диффузии в виде: $D = (4l^2/\pi^2 t) \times \ln(8A_d/\pi^2 A_0)$], где l — длина капилляра, t — время диффузии, A_0 и A_d — уд. активности углеводорода

в капилляре соответственно до и после диффузии. Зависимости $\lg D$ от $1/T$ (T — абс. т-ра) выражаются кривыми, с достаточной точностью аппроксимирующимися прямыми: $D = 8{,}11 \cdot 10^{-4} \exp(-1597/RT)$ для **I** при т-рах от $-78{,}5$ до $+35{,}5°$ и $D = 1{,}35 \cdot 10^{-3} \times \exp(-2246/RT)$ для **II** при т-рах от $-78{,}5$ до $+95{,}8°$. На основании ранее опубликованной теории (Glasstone S. и др., The theory of rate processes. New York, Mc Graw-Hill Book Co., 1941), результатов настоящей работы и литературных данных по плотностям и вязкостям **I** и **II** определены линейные размеры их молекул (в А): $(\lambda_2\lambda_3)^{1/2}$ — параллельно градиенту конц-ии при диффузии (8,10—9,43 у **I** и 8,66—10,2 у **II**) и λ_1 — в перпендикулярном направлении (2,16—2,54 у **I** и 2,58—2,91 у **II**). Эти величины подтверждают предположение автора о том, что направление самодиффузии параллельно углеродной цепи углеводородов. Самым вероятным механизмом диффузии является молекулярный скачок на длину одной метиленовой группы, так как рассчитанные в этом предположении энтропии активации (см. предыдущую ссылку), — 5,6 энтр. ед. у **I** и —7,2 энтр. ед. у **II**, близки к рассчитанным на основании данных по вязкостям (РЖХим, 1954, 23183). Сравнены отношения энергий испарения к энергиям активации самодиффузии у ряда в-в. У «идеальных» органич. жидкостей эти отношения близки к 3,7, у CS_2 и жидкостей с водородной связью к 2,1, у жидких металлов — значительно выше. Приведены графики зависимости $\lg D$ от $1/\theta$ (θ — отношение т-ры к крит. т-ре) ряда жидкостей. Применимость закона соответственных состояний к явлению самодиффузии идеальных жидкостей пока не может быть проверена этим путем из-за недостатка эксперим. данных. Б. К.

9256. Теплопроводность 50 органических жидкостей. Филиппов Л. П., Вестник Моск. ун-та, 1954, № 12, 45—48

Ранее опубликованным методом измерены (РЖХим, 1956, 7231) значения теплопроводности λ 50 органических жидкостей в интервале 8—90°, описываемые формулой $\lambda = \lambda_{30}[1 - \alpha(t - 30)]$, значения λ_{30} и α и сведены в таблицу. Максим. ошибка в определении λ составляет 3%. Отмечено уменьшение λ с ростом мол. веса и замещением атома Н галогенами. Последний эффект увеличивается от F к J и проявляется тем больше, чем больше атомов замещается. Для в-в из молекул с разветвленными цепями λ, как правило, меньше, чем для неразветвленных изомеров. Введение в молекулу гидроксильных, нитро- и аминогрупп увеличивает λ. Графически показано, что в координатах (λ_1/λ_2) — $(\rho_1/\rho_2)^{4/3}$, где индексы 1 и 2 относятся к разным т-рам, а ρ — плотность; точки, выражающие экспериментальные данные, группируются вокруг прямой, отвечающей ур-нию $\lambda_1/\lambda_2 = (\rho_1/\rho_2)^{4/3}$, следующему из ф-лы Предводителева (РЖХим, 1954, 21355). И. Е.

9257. Коэффициент расширения насыщенных углеводородов. Генслен (Coeficiente de dilatacion de hidrocarburos saturados. Gaensslen Hans), An. Real soc. española fis. y quim., 1954, **B50**, № 42, 991—993 (исп.)

Определены значения коэфф. расширения $\beta = (1/\rho)(d\rho/dt)$ при т-ре кипения для ряда углеводородов. Расчет произведен по плотности при 20° и коэфф. расширения при этой т-ре. Плотность от абс. нуля до т-ры кипения найдена линейным экстраполированием по ур-ниям: $\rho_{кип} = \rho_{20}/(1 + \beta\Delta T)$; $(\Delta T = t_{кип} - 20)$ (1); $\rho_0 = \rho_{20}/(1 - 293\beta)$ (2) и $r = \rho_0/\rho_{кип} = (1 + \beta\Delta T)/(1 - 293\beta)$ (3). Величина r колеблется между 1,45 и 1,75 в зависимости от т-ры кипения углеводорода. Произведение $\wp = r\rho_{20}$ постоянно для всех изученных углеводородов и равно $\wp = 1{,}174$ (среднее отклонение $\pm 4{,}5\%$). Из ур-ния III, подставляя различные значения r, коэфф. расширения β находится по ур-нию: $\beta = (\wp/\rho_{20} - 1)/[(\wp/\rho_{20} - 1)\,293 + T_0]$. Получены следующие значения $\beta \cdot 10^5$: *н*-пентан 155; 2-метилгексан 126,5; *н*-гептан 123,4; 2,2,3-триметилбутан 125; *н*-октан 113; 2,2-диметилпентан 130; 2,2,3,3,4-пентаметилпентан 85,5; *н*-декан 97,6; 2,2,4,5-тетраметилгексан 100; 3-метилгептан 113; с отклонением от табличных значений (Timmermans, Physico chemical constants of pure organic compounds. 1950) в $\sim 5\%$. М. Е.

9258. Термодинамические и кинетические свойства стекол. Дейвис, Джонс (Thermodynamic and kinetic properties of glasses. Davies R. O., Jones G. O.), Advances Phys., 1953, **2**, № 7, 370—410 (англ.)

Излагаются следующие вопросы: термич. свойства аморфных в-в и их объяснение; статич. свойства переохлажд. жидкостей и стекол. (эксперим. данные, переохлажд. жидкость как метастабильная фаза, крит. обзор предложенных ранее микроскопич. теорий); кинетика приближения к равновесию (косвенное и прямое эксперим. изучение, анализ эксперим. данных). Обсуждается применимость термодинамики к стеклам. Рассматриваются соотношения между термодинамич. свойствами жидкостей и стекол; в предположении, что изменение состояния стекла, кроме общих термодинамич. переменных, охарактеризовано единственным параметром, обычным методом (Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика. § 16) найдены соотношения между первыми термодинамич. производными. Даны альтернативные формулировки описания термодинамич. свойств стекла с помощью понятий фиктивной т-ры (Tool A. Q., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1946, **37**, 73) и определенного аналогично фиктивного давления. Разбираются некоторые приложения теории к другим системам (хим. р-ции, переходы порядок — беспорядок и поглощение звука в жидкости). Приводится сопоставление с эксперим. данными. Библ. 75 назв. А. А.

9259. Комбинационное рассеяние света в силикатных стеклах. Продомм (La diffusion Raman dans les verres de silicates. Prod'homme L.), Verres et réfract., 1954, **8**, № 6, 305—315 (франц.)

Получены спектры комбинационного рассеяния восьми силикатных стекол сложного состава: двух различных боросиликатных кронов (БК), обыкновенного крона (ОК), двух баритовых кронов, трех флинтов с разным содержанием PbO (Ф), а также двухкомпонентного свинцово - силикатного стекла (СС) и стеклообразного кремнезема (СК). В спектрах всех стекол наблюдается широкая полоса, простирающаяся до 500 *см*$^{-1}$, а также ряд менее широких полос, положение и интенсивность которых несколько различны в спектрах различных стекол. Полоса ~ 460 *см*$^{-1}$ интенсивная в спектре СК, но заметно слабеет в ОК, а особенно в Ф. Она приписывается автором колебанию Si—Si. Аналогичные изменения интенсивности наблюдаются для полосы ~ 620 *см*$^{-1}$. Эта полоса приписывается колебанию атомов кислорода, на которое оказывают сильное влияние входящее в стекло тяжелые атомы Pb и Ba. Полоса ~ 800 *см*$^{-1}$ остается интенсивной в спектрах всех стекол с большим содержанием SiO_2. Полоса ~ 1000 *см*$^{-1}$, наоборот, в таких стеклах слаба, но сильно увеличивается по интенсивности в спектрах стекол с большой плотностью, одновременно уменьшаясь по частоте. Эта полоса приписывается таким колебаниям атомов кислорода, которые наиболее чувствительны к нарушениям структуры сетки кремнезема, происходящим при внедрении в нее атомов различных металлов (в процессе образования стекла). Проведено также исследование влияния термич. обработки стекла на его спектр. Приводятся результаты для трех стекол (одного из Ф, одного из СС и БК). Для каждого стекла были получены спектры отожжен-

ного и закаленного образцов: СК закалялся от 490, СС — от 700, БК — от 620 °С. Найдено, что в спектрах закаленных стекол полосы менее контрастны, чем в спектрах отожженных образцов, а общее рассеяние увеличено. Эти изменения в спектрах автор связывает с уменьшением при отжиге стекла локальной неупорядоченности, имевшей место в сетке закаленного стекла Приведена дискуссия. В. К.

9260. Структура стеклообразного B_2O_3. Рихтер, Брейтлинг, Херре (Struktur des glasigen B_2O_3. Richter H., Breitling G., Herre F.), Z. Naturforsch., 1954, **9a**, № 5, 390—402 (нем.)

В результате рентгенографич. исследования 5 образцов стеклообразного B_2O_3 (ст. B_2O_3), прокаленных при т-рах 1400—1700 и 1000°, с применением методики, описанной ранее (Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 721), получены кривые радиального распределения атомов с 20 отчетливыми максимумами. Испытано несколько моделей, в том числе модель беспорядочной сетки Захариасена — Уоррена (Warren B. E., Morningstar O., Phys. Rev., 1935, **47**, 808; Warren B. E. и др., J. Amer. Ceram. Soc., 1936, **19**, 202) с плоскостным окружением атома В тремя атомами О, не удовлетворившая полученным кривым. Наиболее полное совпадение получено при использовании следующей модели ст. B_2O_3: атом бора выходит из плоскости треугольника O_3 то вверх, то вниз (с небольшим нарушением правильности чередования), образуя плоские «тетраэдры» BO_3 высотой 0,45 А. В соседних тетраэдрах атомы В расположены, как правило, по разные стороны от «кислородной плоскости», составляя плоскости, содержащие только атомы В. Небольшое кол-во таких плоских слоев В—О—В образует «пакеты» с расстоянием 1,85 А между «борными плоскостями». Пакеты представляют собой структурные образования со значительно большей, чем считалось до сих пор, упорядоченностью в расположении атомов; размер одного пакета ~30 А. Нарушения правильности чередования атомов В в слоях не превышают 25%. Пакеты связаны между собой с помощью отдельных цепочек или слоев с малой степенью упорядоченности атомов (чисто аморфное состояние, подобное беспорядочной сетке Захариасена — Уорена), причем эти переходные области занимают небольшой объем стекла. Такое строение ст. B_2O_3 тесно связано со структурой кристаллич. B_2O_3 (Berger S. V., Acta crystallogr., 1952, **5**, 389), так как в последней в тетраэдрах BO_4 атом В лежит не в центре тетраэдра, а на 0,4 А выше плоскости основания, образуя вместе с тремя атомами О плоский «тетраэдр» BO_3, аналогичный предлагаемому авторами для ст. B_2O_3. Такие же структурные единицы авторы нашли в ряде других твердых некристаллич. в-в (Si, Ge, Sn, As, Sb. Se и J), а также у ст. SiO_2. См. также РЖХим, 1954, 33852. Е. П.-К.

9261. Зависимость между вязкостью и составом бинарных натровосиликатных стекол. I. Эйпельтауэр, Янг (Über die Beziehung zwischen Viskosität und Zusammensetzung binärer Natriumsilikatgläser. Eipeltauer E., Jangg G.), Kolloid.-Z., 1955, **142**, № 43, 77—84 (нем.)

Проверялись литературные данные по зависимости между вязкостью и составом натровосиликатных стекол. Дан обзор важнейших работ по вязкости стекол в системе Na_2O — SiO_2. Определен температурный ход вязкости 28 натровосиликатных стекол с содержанием 22—45% Na_2O в интервале 700—1500°. Измерения производились на вискозиметре, сконструированном по типу вискозиметра Генлейна, позволяющем определять вязкость в пределах от 50 до 20 000 *пуаз* с достаточной точностью. Стекла, содержащие менее 22% Na_2O, даже при 1600° обнаружили относительно высокую вязкость. Стекла с содержанием более 45% Na_2O выявили склонность к кристаллизации при охлаждении во время измерения. Полученные данные выражены графически в виде кривых в координатах $\lg \eta - 1/T$. На кривых, соответствующих некоторым стеклам, были обнаружены аномалии двоякого рода: 1) более резкое снижение вязкости при вязкостях ниже 100 *пуаз*, чем это соответствует линейному ходу кривой, и 2) крутой подъем кривой вязкости, начиная с 900°. На графике $\lg \eta$ в зависимости от состава на изотермах (для 900, 1000, 1100, 1200 и 1300°) был обнаружен минимум в точке, соответствующей составу $Na_2O \cdot 2SiO_2$, и менее выраженный у состава $Na_2O \cdot 3SiO_2$. Построенные автором графики a, b и T_0 (параметры ур-ния Таммана — Фульхера $\lg \eta = a + b/(T - T_0)$ в зависимости от состава имеют минимумы и максимумы в точках, соответствующих $Na_2O \cdot 2SiO_2$ и $Na_2O \cdot 3SiO_2$. С. Д.

9262. Исследования обмена колебательной энергии в углеводородах. Мак-Каубри, Парк, Уббелоде (Studies on the transfer of vibrational energy in hydrocarbons. McCoubrey J. C., Parke J. B., Ubbelohde A. R.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A223**, № 1153, 155—166 (англ.)

Для исследования процесса обмена энергией между поступательными и колебательными степенями свободы в молекулах углеводородов экспериментально изучалась дисперсия звука в чистом этилене при частотах 151 и 303 *кгц*, давлениях от 20 до 76 *мм* рт. ст. и т-рах от —3,4 до 25°, а также в смесях этилена с *н*-пентаном, изопентаном, водой, *н*-гексаном, изогексаном и воздухом. Скорость звука измерялась интерферометрически. Для чистого этилена время релаксации β при т-ре 269,7° К равно $3,2 \cdot 10^{-7}$ сек., при 286,6° К $2,5 \cdot 10^{-7}$ сек. и при 298,0° К $2,0 \cdot 10^{-7}$ сек.; Время релаксации β_{AB}, определяемое соударениями молекул этилена с молекулами примеси, на два порядка меньше, т. е. 10^{-9} сек., что объясняется высокой эффективностью подобных соударений в отношении обмена энергии поступательного движения на колебательную и обратно. Среднее число соударений, необходимое для передачи кванта колебательной энергии молекулой этилена молекуле н-гексана, равно 30, изогексана 40, *н*-пентана 40, изопентана 50, воды 85, водорода 250, дейтерия 2000, пропана 2500, этилена 2500, Не 2500, воздуха 5000. Простая модель, более подходящая к случаю жестких молекул, приводит к заключению, что эффективность соударения уменьшается при возрастании массы второй из соударяющихся частиц. Как показывает опыт, особенно эффективны соударения с нежесткими молекулами углеводородов, содержащих большее число углеродных атомов, что, возможно, объясняется сложностью их спектров, включающих большее число колебательных состояний. Б. К.

9263. Теплопроводность смеси аргона с неоном. Сривастава, Мадан (Thermal conductivity of argon-neon mixture. Srivastava B. N., Madan M. P.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1955, **20**, № 5, 587—597 (англ.)

Описан прибор для газового анализа на основе измерений теплопроводности смесей. Подробно изложены эксперим. процедура и методы расчета различных поправок при обработке опытных данных; результаты измерений приведены для аргон-неоновой смеси при различных соотношениях компонентов и различных давлениях. Эти результаты сравниваются с предсказаниями теории теплопроводности бинарных газовых смесей в предположениях, что межмолекулярное взаимодействие описывается потенциалом Леннард-Джонса («12 : 6») или отрицательным степенным потенциалом, с использованием в обоих случаях известных из литературы констант взаимодействия. Результаты удовлетворительно согласуются с моделью «12 : 6» и сильно

расходятся со второй моделью; это же имеет место и для аргон-гелиевых смесей. С. Ф.

9264. **P—V—T-измерения в критической области ксенона. Хабгуд, Шнейдер** (PVT measurements in the critical region of xenon. Habgood H. W., Schneider W. G.), Canad. J. Chem., 1954, 32, № 2, 98—112 (англ.)

Выполнены подробные прецизионные PVT-измерения для Xe в крит. области. Приводятся изотермы (6 таблиц по 15—20 значений и соответствующих графиков для т-р 16,550—16,620° и графики для т-р 14,390—18,390° с интервалами 0,200—0,400°) и изохоры (15 серий измерений по 10—20 измерений в каждой из них, в виде таблиц). Описаны аппаратура и процедура измерения; подробно проанализированы и оценены ошибки, возникающие в процессе измерений. Во избежание заметного гравитационного эффекта в распределении плотностей употреблялся сосуд высотой только 1,0 *см*. Подтверждено прежнее (Weinberger M. A., Schneider W. G., Canad. J. Chem., 1952, **30**, 422, 847) значение крит. т-ры Xe 16,590°. Крит. плотность найдена равной 1,099±0,002 *г/мл* вместо прежнего значения 1,105 *г/мл*. Крит. давление равно 57,636±±0,005*атм*. Изотермы при т-рах выше т-ры исчезновения мениска не обнаруживают наличия плоского участка. Однако крит. изотерма заметно более плоская, чем это отвечает ур-нию Ван-дер-Ваальса, и в крит. точке третья и четвертая производные давления по объему близки к нулю. В. У.

9265. **Термодинамические свойстве ксенона в критической области. Хабгуд, Шнейдер** (Thermodynamic properties of xenon in the critical region. Habgood H. W., Schneider W. G.), Canad J. Chem., 1954, 32, № 2, 164—173 (англ.)

Полученные в предыдущей работе (реф. 9264) эксперим. значения сжимаемости ксенона вблизи крит. точки вместе с данными других авторов (Beattie J. A. и др., J Chem. Phys., 1951, 19, 219) использованы для расчета термодинамич. свойств Xe в крит. области. Приводится график, изображающий эксперим. значения $\Delta P / \Delta T$ при $\rho = 7{,}68$ *моль/л*, при $T - T_c$ (где $T_c = 16{,}590°$ — крит. т-ра Xe) от —0,5 до 1,5°; он качественно совпадает с графиком $(dp / dT)_\rho$, полученным по сглаженной изохоре. Приводятся кривые зависимости — $(1/\rho^2)(\partial^2 P / \partial T^2)$, C_v и $C_p - C_v$ от ρ (до 10 *моль/л*) при разных $T - T_c$ (от —0,5 до 50°) и соответствующие таблицы; на всех кривых имеются значительные пики в крит. области. Даны также таблицы (для той же области значения $T - T_c$ и ρ) всех характеристич. функций состояния. В. У.

9266. **Экспериментальный метод измерения теплопроводности газов. Каллир, Робб** (An experimental method of measuring the thermal conductivity of gases. Callear A. B., Robb James C.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 5, 630—638 (англ.)

Разработан метод измерения теплопроводности газов, в котором исключены ошибки от скачка т-ры на поверхности раздела между нагретой проволокой и газом. С этой целью введена вторая проволока, которая служит только для измерения т-ры. Проведены измерения при 0° и 31° в области давл. 100 — 1 *мм* рт. ст. При более низких давлениях проявляется ошибка вследствие скачка т-ры на поверхности раздела между газом и стенкой стеклянного цилиндра. Расчет истинного коэфф. теплопроводности не производился, и результаты измерений даны в относительных числах. Измерена теплопроводность при 0° воздуха, аргона, водорода, двуокиси углерода и водяного пара и показано, что для всех этих газов она остается постоянной до давл. 0,5 *мм* рт. ст. Для сернистого ангидрида, аммиака и этилена теплопроводность возрастает с давлением до 200 *мм* рт. ст. Измерена также теплопроводность некоторых газовых смесей. А. Л.

9267. **Коэффициенты сжимаемости смесей азот-пропан в газовой фазе. Уотсон, Стивенс, Эванс, Ходжес** (Compressibility factors of nitrogen-propane mixtures in the gas phase. Watson George M., Stevens A. B., Evans III R. B., Hodges Don, Jr.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 2, 362—364 (англ.)

Исследовались PVT-зависимости смеси N_2-C_3H_8 различных конц-ий. Применялись C_3H_8 99,99%-ной чистоты и N_2 99,99%-ной чистоты. Исследования проводились по усовершенствованному методу Барнетта (Burnett E. S., Appl. Mechanics, 1936, **3a**, 137; Schneider W. G., Canad. J. Res., 1949, **B27**, 353). Постоянная грузового манометра определялась калиброванием по давлению пара жидкой CO_2 при 0° по методу Бриджмена (Bridgeman O. C., J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 1589). Результаты трех независимых калибрований воспроизводились с точностью до 0,02%. Метод требует точного определения отношения объемов камер $V : (V + V')$, которое оценивается с точностью до 0,02%. Баланс давления между гидравлич. и газовой системами поддерживался с точностью ± 1 *Г* на чашке грузового манометра, что соответствует ± 0,01% для давлений выше 140 *кГ/см²*. Анализы образцов могут быть воспроизведены в пределах 1,0 мол.% для изотермы 126, 15° и в пределах ±0,1 мол. % для изотермы 148,89°. Т-ра контролировалась платиновым термометром сопротивления с точностью 0,02°. Эксперим. данные представлены в графиках и сведены в таблицы. Для 126,15° даны изотермы для смесей, содержащих 44,4, 51,6 и 78,9% C_3H_8, а также для чистого N_2; для 148,89° — для смесей, содержащих 31,9, 71,3 и 83,4% C_3H_8. Данные для чистого N_2 совпадают со значениями, полученными интерполяцией из данных таблиц (Sage B. H., Laccy W. N., Monograph on A. P. I. Research Project 37. Thermodynamic properties of the lighter hydrocarbons and nitrogen. 1st ed., New York, American Petroleum Institute, 1950). Для удобства в таблицы включены сглаженные данные. Т. Ф.

9268. **Применение ультразвука для измерения термодиффузии в газовых смесях и теплоемкости газообразного гелия при температурах жидкого гелия. Ван-Иттербек** (Application des ultrasons à la mesure de la thermodiffusion dans des mélanges gazeux et de la chaleur spécifique de l'hélium gazeux aux températures de l'hélium liquide. Van Itterbeek A.), Bull. Inst. internat. froid, 1955, Annexe № 2, 99—106 (франц.; резюме англ.)

Различие конц-ии в газовых смесях, которое наступает в результате термодиффузии, предлагается измерять по изменению коэфф. вязкости и независимо по скорости ультразвука в газе. Точность последнего метода, дающего возможность постоянно следить за ходом термодиффузии, во много раз превосходит все другие методы. Даны результаты измерения термодиффузии в системе $H_2 - N_2$. Измерена скорость ультразвука в газообразном гелии в зависимости от давления при т-ре жидкого гелия. Сконструированный автором прибор использован для измерения скорости ультразвука в жидком гелии. По результатам установлено, что для величин c_p/c_v зависимость от давления выражается прямой, а для c_v кривая имеет минимум. Д. Ч.

9269. **Определение относительной величины диаметра молекул кислорода и водорода путем измерения отрицательного давления. Бригс** (Relative diameter of oxygen and hydrogen molecules, using negative pressure as an indicator. Briggs Lyman J.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 2, 261—262 (англ.)

Описан метод определения относительного диаметра молекул кислорода и водорода на основании найденной ранее (РЖХим, 1954, 16102) зависимости между предельной толщиной газовой пленки, образующейся при электролизе, и величиной отрицательного давления, измеряемого столбом жидкости: отрицательное давление приближается к нулю, когда газовая пленка становится близкой к плотному монослою. Покрытие поверхности электрода монослоем газовой пленки (кислородной или водородной) определялось по отрыву столба электролита, находящегося под отрицательным давлением. Опыты проводились в ячейке, в которой вертикальная трубка (диам. 1 *см*, длина 100 *см*) нижним загнутым концом соединялась с наклонным цилиндрич. резервуаром. В верхнем запаянном конце вертикальной трубки находились два сферич. платиновых электрода (диам. 1 и 2 *мм*). После заполнения электролитом (1 н. H_2SO_4) прибор откачивался и отпаивался. Поворотом прибора трубка с электродами заполнялась электролитом. При фиксации заполненной электролитом трубки в вертикальном положении столб жидкости остается под отрицательным давлением. Разряд конденсатора через платиновые электроды прибора вызывает падение столба жидкости. По величине крит. заряда испытуемого электрода, который попеременно служит анодом или катодом, определяют число молекул соответствующего газа (O_2 или H_2), отвечающее нулю отрицательного давления. Отношение крит. зарядов, вызывающих отрыв столба электролита, соответствует относительному числу образующихся молекул каждого газа. Серия измерений дает отношение диаметра молекулы кислорода к диаметру молекулы водорода $1{,}022 \pm 0{,}006$. Эта величина, согласно другим методам, колеблется в интервале 1,54—0,89. Т. К.

9270. Сжимаемости некоторых газов, переведенных в твердое состояние при низких температурах. С т ю а р т (Compressibilities of some solidified gases at low temperature. S t e w a r t J o h n W.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 3, 578—582 (англ.)

Измерение сжимаемости (СЖ) производилось по методу смещения поршня. Давление, создаваемое обычным гидравлич. прессом, передавалось на находящийся в цилиндре столбик газа в твердом состоянии с помощью тонких трубок из нержавеющей стали длиной $\sim$60 *см*. Цилиндр с поршнем был погружен в криостат. Ввиду малой теплопроводности примененной стали расход жидкого гелия был меньше 100 *см*^{3}/*час*. Произведены относительные измерения пластичности газов в твердом состоянии по давлению, необходимому для выдавливания образца через небольшое отверстие. Наиболее пластичны водород и дейтерий, азот при 4° К оказался хрупким. Измерена СЖ водорода и дейтерия при 4° К до 10 000 *кГ/см*^{2}, неона и азота при 4° К. аргона при 65 и 77° К, криптона при 77° К до 4000 *кГ/см*^{2}. СЖ редких газов порядка СЖ щел. металлов, а у водорода и дейтерия она существенно выше и составляет соответственно $48 \cdot 10^{-5}$ и $30 \cdot 10^{-5}$ *кГ/см*^{2} при $P = 0$. Около 1000 *кГ/см*^{2} СЖ обоих изотопов становится одинаковой, но еще при 10 000 *кГ/см*^{2} молярный объем водорода остается больше, чем у дейтерия. Проведено сравнение с теоретически рассчитанной СЖ. А. Л.

9271. Вязкость паров *н*-октана и 2,2,4-триметилпентана. К а м м и н г с, М а к - К о б р и (The viscosity of the vapours of *n*-octane and 2 : 2 : 4-trimethylpentane. C u m m i n g s G. A. M c D., M c C o u b r e y J. C.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2523—2524 (англ.)

Изучена зависимость вязкости паров *н*-октана и 2,2,4-триметилпентана от т-ры. Полученные результаты вместе с данными, опубликованными ранее (McCoubrey и др. J. Chem. Soc., 1951, 1961; Melaven, Mack, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 888), сопоставлены с ф-лами: $\ln \eta = s \ln T + c$ (с отклонением Δ), $\eta = 0{,}086\ \bar{\rho c} NA\,(1 + C / T)$ и $\eta = 266{,}93\, M T r_0^{-2} V / W$ (2), где η — вязкость, в CGS, T — т-ра в °К, c — средняя квадратичная скорость, C — постоянная Сёзерленда, A — постоянная (Chapman, Cowling, Mathematical theory of nonuniform gases. Cambrige Univ. Press, 1939), M — мол. вес, r_0 — постоянная потенциала Леннард-Джонса $E(r) = 4\varepsilon\,([r_0 / r)^{12} - (r_0 / r)^6]$, V и W — табулированные функции ε (Hirschfelder, Curtiss, Bird, Molecular theory of Gases and Liquids. New York, John Wiley, 1954). Вычислены следующие значения постоянных (первое число для *н*-октана, второе — для 2,3,4-триметилпентана): $s = 0{,}944$; 0,915; $c = -6{,}599$; $-6{,}501$, $\Delta = 0{,}002$; 0,004, $C = 376$; 372, $A\,(A^2) = 31{,}5$; 31,6, $\varepsilon / k = 337$; 279, $r\,(A) = 7{,}38$; 7,48. Е. С.

9272 Д. Растворимость газов в жидкостях. Г а л ь б е к (Opløseligheden af gasser i vædsker. Doktorafhandling — autoreferat. G j a l d b a e k J. C h r.), Kemisk, 1955, № 36, № 3, 27 (дат.)

См. также: Термодинамика 9283—9290, 9308, 9317, 9318, 9320 9323—9326, 9331—9333, 9337. Межмолек. взаимодействие 9002, 9031, 9086—9090, Др. вопр. 9029, 9074

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

9273. Радиохимическое исследование деления висмута, тория и урана под действием протонов с энергией 480 *Мэв*. В и н о г р а д о в А. П., А л и м а р и н И. П., Б а р а н о в В. И., Л а в р у х и н а А. К., Б а р а н о в а Т. В., П а в л о ц к а я Ф. И., Б р а г и н а А. А., Я к о в л е в Ю. В. Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. хим. наук. М., Изд-во АН СССР, 1955, 97—119 (резюме англ.)

В 1951—52 гг. произведено выделение и идентификация продуктов деления, полученных при бомбардировке в течение 1 часа мишеней ($25 \times 7 \times 0{,}5$ *мм*) из Bi, Th и U протонами с энергией 480 *Мэв* на синхроциклотроне. Идентификация полученных изотопов производилась по величине периодов полураспада, энергии и характеру излучения с применением стандартного торцевого счетчика и магнитного анализатора. Для колич. определения вероятности того или иного ядерного процесса находились величины относительного выхода и поперечные сечения полученных радиоизотопов. Ошибка определения величин поперечного сечения образования β-активных изотопов составляла 15—20%, а для изотопов, распадающихся путем *K*-захвата, 20—30%. Приведены таблицы идентифицированных радиоизотопов и их свойств. Кривая распределения величин поперечного сечения образования радиоизотопов по их массовым числам при бомбардировке U протонами с энергией 480 *Мэв* состоит из трех отдельных участков, соответствующих различным ядерным процессам: 1) вылету легких ядер с массовыми числами от 24 (Na^{24}) до 40 (P^{32}), выход которых уменьшается с ростом массового числа; 2) делению ядер с образованием изотопов с массовыми числами 50—180 с резким подъемом кривой до максимума при $A = 100$—140; 3) расщеплению ядер с образованием изотопов с массовыми числами > 180. Найдено, что кривая распределения продуктов деления по массовым числам симметрична и имеет один широкий максимум в интервале массовых чисел 97—140. Сечение деления U^{238} — порядка геометрич. ($2 \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}). Среди продуктов деления обнаружены новые изотопы Ce^{134}, Bi^{202} и Bi^{205}. Кривая выхода осколков при бомбардировке Th аналогична

кривой для U и имеет максимум в интервале массовых чисел 80—140. Суммарное поперечное сечение деления Th $1{,}5 \cdot 10^{-24}$ *см*², что существенно отличается от сечения деления на медленных частицах. Участок кривой выходов, соответствующий осколкам Bi от Co до Ce, имеет симметричный вид; максимум массового спектра осколков деления соответствует массе, меньшей, чем половина массы делящегося ядра Po^{210}, и не соответствует половине порядкового номера Po^{210}. Сечение деления Bi $\sim 7 \cdot 10^{-26}$ *см*². Делению Bi предшествует в среднем вылет 2 протонов и 16 нейтронов. И. Р.

9274. Исследование радиохимическими методами деления вольфрама дейтронами с энергией 280 *Мэв*. Курчатов Б. В., Мехедов В. Н., Кузнецова М. Я., Курчатова Л. Н. Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. хим. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 120—131 (резюме англ.)

Специально очищ. препарат порошкообразной WO_3 (1 *г*) подвергался облучению дейтронами с энергией 280 *Мэв*, после чего с помощью носителей выделялись образовавшиеся радиоизотопы, идентифицированные по характеру и жесткости излучения и периодам полураспада. Состав излучения определяли на магнитном анализаторе с полюсными наконечниками диам. 120 *мм* (2000 *э*) и двумя счетчиками — на прямом пучке (длина счетчика 200 *мм*, слюдяное окошко толщиной 3 *мг/см*², наполнение 90% Ar + 10% C_2H_5OH при давл. 400 *мм* рт. ст.; регистрирует рентгеновское и γ-излучение) и под прямым углом к излучению (счетчик типа Б-1; регистрирует электронное и позитронное излучение). Разделение рентгеновского и γ-излучения осуществлялось с помощью Pb-фильтров. Выделены и изучены 28 радиоизотопов в основном в области Z от 33 до 52. Установлено как симметричное, так и несимметричное деление W; последнее объясняется делением сильно возбужденного ядра. Наиболее вероятен смешанный механизм деления. Сечение образования W^{185} равно $\sim 10^{-27}$ *см*². На основании рассмотрения отношения числа нейтронов к числу протонов в продуктах деления оценено кол-во испускаемых нейтронов, равное для основной массы продуктов деления (с сечением 10^{-28} *см*²) ~ 13. Работа выполнена в 1950 г. И. Р.

9275. Радиохимическое исследование процессов расщепления ядер меди и висмута под действием частиц высоких энергий. Виноградов А. П., Алимарин И. П., Баранов В. И., Лаврухина А. К., Баранова Т. В., Павлоцкая Ф. И. Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. хим. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 132—159 (резюме англ.)

Исследовано расщепление ядер Cu и Bi при облучении на синхроциклотроне пластинок Bi и Cu (27× ×7×0,5 *мм*) дейтронами с энергией 280 *Мэв* (Cu) и протонами с энергией 480 (Cu и Bi) и 680 *Мэв* (Cu). После облучения пластинки растворяли в HNO_3. Р-р облученной Cu анализировали на содержание радиоизотопов Ga, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca, K, Cl, S, P, Si, Na и C; из р-ра облученного Bi выделяли Bi, Pb, Hg, Au, Pt, Ta и Na. Выделение указанных элементов в радиоактивно-чистом состоянии выполнялось методами осаждения специфич. реагентами, экстракции, дистилляции, электролиза и ионообменной хроматографии. Измерение числа *K*-захватов производилось на магнитном анализаторе с криптоновым счетчиком. При бомбардировке Cu дейтронами с энергией 280 *Мэв* образуется большое число радиоизотопов в интервале Z от 30 до 19. Отмечено появление радиоизотопов Ti и K, не обнаруженных ранее при бомбардировке Cu дейтронами с энергией 190 *Мэв*. Приведена таблица идентифицированных изотопов и их свойств. Показано, что природа бомбардирующих частиц мало влияет на характер кривых распределения выходов остаточных ядер по их массовым числам. Увеличение энергии бомбардирующих частиц приводит к расширению спектра остаточных ядер, максимум их выхода сдвигается в сторону элементов с меньшими *A* и *Z*, а также происходит увеличение выхода ядер, далеко отстоящих от исходного. При бомбардировке Cu протонами с энергией 680 *Мэв* образуется 43% стабильных ядер, 40,4% ядер с недостатком нейтронов и 16,6% ядер с избытком нейтронов. Полное сечение для процесса расщепления ядер Cu равно $0{,}6 \cdot 10^{-24}$ *см*² и постоянно для области энергии бомбардирующих частиц 300—700 *Мэв*. Установлено, что процесс расщепления ядер Bi характеризуется образованием очень большого числа изотопов с большим недостатком нейтронов и увеличением выхода радиоизотопов данного порядкового номера с уменьшением их массовых чисел. Суммарное сечение расщепления Bi под действием протонов с энергией 480 *Мэв* равно $1 \cdot 10^{-24}$ *см*², что в 15 раз превышает сечение деления Bi. В продуктах бомбардировки Bi обнаружены, кроме продуктов деления, ядра Na^{22}, Na^{24}, K^{42}, K^{43}, а также открыты новые изотопы Hg^{191}, Hg^{192}, Hg^{193}, Hg^{195} и Hg^{195m}. Изучено образование радиоизотопа Ga^{66} в результате р-ции со вторичной α-частицей при бомбардировке Cu протонами с энергией 480 *Мэв*. Исследование с применением бомбардирующих частиц с энергиями 280 и 480 *Мэв* выполнено в 1950—52 гг., с применением протонов с энергией 680 *Мэв* — в 1954 г. И. Р.

9276. Радиохимическое исследование продуктов расщепления серебра частицами высокой энергии. Курчатов Б. В., Мехедов В. Н., Борисова Н. И., Кузнецова М. Я., Курчатова Л. Н., Чистяков Л. В. Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. хим. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 178—204 (резюме англ.)

Изучены ядерные р-ции, протекающие при облучении специально очищенного Ag в виде пластинок (3×2×20 *мм*) и порошка в течение 1—4 час. на синхроциклотроне α-частицами с энергией 540 *Мэв*, дейтронами 280 *Мэв*, протонами 480 *Мэв*. Облученное Ag растворяли в HNO_3, в р-р вводили носители и производили разделение продуктов деления. Идентификацию осколков (~70 различных ядер) производили по периодам полураспада, характеру и энергии излучения. β-Счет производили цилиндрич. Г.-М.-счетчиком типа Б-1, энергию излучения определяли по поглощению в Al. β^+-и β^--излучение и рентгеновское излучение регистрировались на магнитном анализаторе. Рентгеновское излучение малой интенсивности регистрировалось на установке с торцовым криптоновым счетчиком. Приведена таблица идентифицированных изотопов и их свойств. Расщепление Ag на протонах, дейтронах и α-частицах различной энергии в основном идентично. Образование всех наблюдавшихся продуктов расщепления (кроме легких ядер) можно рассматривать как результат последовательного развития двух основных процессов в сложном ядре: внутриядерного каскада и испарения нуклонов из возбужденного ядра. Выход ядер быстро уменьшается с уменьшением атомного номера Z, проходит через минимум в области Z от 25 до 28 и затем приобретает некоторую постоянную величину при Z 6—15. Выход изотопов каждого элемента в области Z 32—46 может быть приближенно вычислен по ф-ле: $\lg x_0 - \lg x = 0{,}17\,(N_0 - N)^{1{,}6}$, где x_0 — выход, а N_0 — число нейтронов у изотопа, образующегося с максим. выходом. Определены и изучены новые изотопы: Cd^{105}, Cd^{104}, Ag^{103}, Mo^{90}, Sr^{83}, Sr^{82}, Rb^{82}. Работа выполнена в 1950—52 гг. И. Р.

9277. Термодиффузия газовых изотопов. Ш п и к о в с к и й (O dyfuzji termicznej izotopów gazowych. S z p i k o w s k i S t a n i s ł a w), Wiadòm. chem., 1955, 9, № 6, 305—340 (польск.)

Обзор; рассмотрены теория термодиффузии, различные типы термодиффузионных колонок и применение термодиффузии для разделения изотопов. Библ. 210 назв. Б. К.

9278. Распределение изотопов свинца между раствором и кристаллами хромовокислого калия. М е р к у л о в а М. С., Ш е в е л к и н а Т. С., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 3, 457—459.

Изучено влияние различных факторов на распределение изотопов свинца между р-ром и кристаллами K_2CrO_4. В качестве радиоактивного индикатора применялся ThB. Равновесие в отношении распределения ThB в системе K_2CrO_4 — $PbCrO_4$ — H_2O устанавливается в течение 10 мин. при наличии 8,7% твердой фазы. Равновесный коэфф. распределения (КР) при 25° равен 13,9, при 100° 6,9; КР не зависит от изменявшегося в пределах 4—20% кол-ва выделившейся в осадок твердой фазы. Присутствие иона Al^{3+} в кол-ве 0,05 *мг/л* снижает величину КР, а в кол-ве 20 *мг/л* — полностью препятствует переходу ThB в кристаллы K_2CrO_4. При изменении конц-ии ионов Pb^{2+} в пределах $1\cdot10^{-12}$—$4\cdot10^{-11}$ *ммоль/л* КР уменьшается с 13,8 до 2,2. Полученные результаты свидетельствуют, по мнению авторов, о том, что при соосаждении ThB с кристаллами K_2CrO_4 происходит образование внутренне-адсорбционных систем В. К.

9279. Электролитический перенос изотопов и электролитический перенос в металлах. К л е м м (Isotopenüberführung und Selbstüberführung in Metallen. K l e m m A l f r e d), Z. Naturforsch., 1954, 9a, № 12, 1031—1035 (нем.)

Электролитическое обогащение более легкими изотопами у анода в жидких Hg (РЖХим, 1954, 33864) и Ga (РЖХим, 1955, 11263) объясняется следующим образом: в металле имеются подвижные и относительно неподвижные ионы. Подвижные ионы в жидких Hg и Ga особенно сильно взаимодействуют с электронами и поэтому переносятся к аноду. При этом легкие изотопы мигрируют быстрее, чем тяжелые, вследствие большей подвижности. На основании гипотезы автора число переноса в жидкой Hg $\approx -10^{-4}$. А. Г.

9280. Упрощенный способ вычисления времени изотопного полуобмена. Д а р б и (Simplified calculation of isotopic exchange half-time. D a r b e e L e o n a r d R.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1349 (англ.)

Предложен графич. метод определения периода изотопного полуобмена $t_{1/2}$ по данным кинетич. измерений. Если изотопным эффектом можно пренебречь и в реагирующих молекулах содержится более одного обменивающегося атома, то кинетич. ур-ние имеет следующий вид: $-\ln(1-\gamma) = R\cdot G(c)\,\Delta t \ldots$ (1), где $\gamma = (F-I)/(E-I)$. Здесь I, F и E — доли общей активности во втором (первоначально неактивном) компоненте р-ции соответственно в начальный момент, в конце опыта и при равновесии, R — константа скорости р-ции, $G(c)$ — концентрационный фактор и Δt — промежуток времени между отсчетами I и F. Комбинируя уравнения (1) для $\gamma = 0{,}5$ и γ, получают для $t_{1/2} = [0{,}693/-\ln(1-\gamma)]\cdot\Delta t = T_f\Delta t$. С помощью спец. номограммы T_f находится графически из опытных данных. Приведена схема такого расчета для р-ции $CX^* + DX_2 \rightleftarrows CX + DX_2^*$. В. Л.

9281. Радиохимические исследования твердых соединений. III. Реакции ионного и изотопного обмена для двуокисей марганца и манганитов. Б у з е р, Г р а ф (Radiochemische Untersuchungen an Festkörpern. III. Ionen- und Isotopenaustauschreaktionen an Mangandioxyden und Manganiten. B u s e r W., G r a f P.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 3, 810—829 (нем.; резюме англ.)

Методом, описанным ранее (Сообщение II см. РЖХим, 1955, 31188), исследован обмен между р-ром Mn^{2+}, меченным Mn^{54}, и манганитами: $4MnO_2\cdot Mn(OH)_2\cdot 2H_2O$ (A); $3MnO_2\cdot Mn(OH)_2\cdot 4H_2O$ (B), а также двуокисями марганца: α-MnO_2 (C); β-MnO_2 (D); γ-MnO_2 (E), δ-MnO_2 (A') и минералами рамзделлитом и халькофанитом в зависимости от кристаллич. структуры и ее упорядоченности и степени окисления. Некоторые соединения A, содержавшие Zn, обменивались с р-ром Zn^{2+}, меченным Zn^{65}. (Способ получения A, A' и B см. РЖХим 1955, 31426.) В случае соединений A, A', B и C, кристаллич. структура которых состоит из чередующихся упорядоченных и неупорядоченных слоев, ионы Mn^{2+}, Mn^{4+}, Zn^{2+}, содержащиеся в неупорядоченных слоях, обмениваются на 50% за ~ 10 мин., а ионы из упорядоченных слоев за > 24 часа. Исключение представляет A', весь Mn^{4+} которого обменивается на 50% с Mn^{2+} в р-ре за ~ 30 мин., что связано с двумерным строением кристаллов MnO_2. У в-в, обладающих полностью упорядоченной кристаллич. структурой (D, E, рамзделлит, халькофанит), в обмене участвуют только поверхностные слои. Степень окисления оказывает влияние на р-цию обмена, поскольку с ней связано кристаллич. строение соединений. При повышении степени окисления скорость обмена возрастает. Зависимость р-ции обмена от степени упорядоченности кристалл. решетки изучалась для E. Обмен увеличивается с усилением неупорядоченности. Ионы, содержащиеся в дефектных участках решетки, принимают участие в обмене только при непосредственном контакте с р-ром. А. Г.

9282. При затрате 60 000 киловатт-часов можно получить фунт тяжелой воды. Х а д д е л е н д (60,000 kwh can make a pound heavy water. H a d d e l a n d G. E.), Mod. Power and Engng, 1955, 49, № 7, 88—89 (англ.)

Популярная статья. В. Л.

См. также: Получение 8947. Радиоактивн. св-ва 8971, 8973—8976. Введение в молекулу 9869—9872. Изотопные эффекты 9014, 9067, 9068, 9070, 9072. Изотопный обмен 9685, 9686, 9688. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 9391, 9691; в физич. процессах 9441, 9254, 9255, 9557; в биохимии 3098—3100Бх, 3224Бх, 3238Бх, 3415Бх, 3423Бх, 3571Бх, 3573Бх, 3582Бх, 3596Бх, 3597Бх, 3621Бх, 3647Бх, 3652Бх, 3671Бх, 3710Бх, 3716Бх, 3718Бх, 3720Бх, 3813Бх, 3814Бх, 3817Бх, 3852Бх, 3878—3880Бх, 9348, 10314; в пром-сти 10255, 10256, 11879; в аналитич. химии 10049, 10085, 10103, 10118, 10119. Изотопы в геохимии 9604—9610, 9643, 9644, Др. вопр- 8967, 9000, 9071, 9160, 9241, 9310, 9555, 10079, 10179, 10182, 10185, 11925, 10203

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

9283. Явления выравнивания. О современной теории необратимых процессов. Г р а с м а н (Ausgleichungsvorgänge. Einiges aus der modernen Theorie der irreversiblen Processen. G r a s s m a n n P e t e r), Phys. Bl., 1955, 11, № 2, 65—72 (нем.)

В популярной форме излагается физ. смысл соотношений Онзагера и «ур-ний времени» Рейка (РЖхим 1955,

45443; 45444). Проводятся аналогии между потоками энтропии, тепла и потоками жидкости в различных механизмах. А. А.

9284. **Термодинамическая теория гальваномагнитных и термомагнитных явлений. Фиэски** (Thermodynamical theory of galvanomagnetic and thermomagnetic phenomena. Fieschi R.), Nuovo cimento, 1955, 1, Suppl. № 1, 1—47 (англ.)

Теория гальваномагнитных и термомагнитных явлений излагается на основе термодинамич. теории необратимых процессов Онзагера — Грота — Мазура в следующей последовательности: общая термодинамич. теория необратимых процессов, теория флюктуаций, принцип микроскопич. обратимости, затухание флюктуаций, вывод соотношений Онзагера в самом общем виде и при наличии магнитного поля последовательно для процессов, описываемых скалярными, векторными и тензорными величинами. Рассматривается система, состоящая из смеси заряженных компонент в произвольном электромагнитном поле, в которой могут иметь место необратимые процессы теплопроводности, вязкое течение, различные «поперечные» эффекты, т. е. обусловленные одновременным протеканием двух различных процессов, напр., электрич. тока и потока тепла. На основании общей теории устанавливаются связи между коэфф., характеризующими эти процессы. Кратко рассматриваются гальваномагнитные и термомагнитные явления в анизотропных металлах. Общая теория применяется к исследованию гальваномагнитных и термомагнитных явлений в изотропных металлах, устанавливаются связи между различными коэфф., характеризующими эти процессы, причем рассматриваются не только поперечные, но и продольные эффекты. А. С.

9285. **Принцип детального равновесия. Клейн** (Principle of detailed balance. Klein Martin J.), Phys. Rev., 1955, 97, № 6, 1446—1447 (англ.)

Продолжено обсуждение вопроса применимости принципа детального равновесия к стационарному неравновесному состоянию (РЖХим, 1955, 15774). Показано, что детальное равновесие соблюдено только в равновесном состоянии и что неравновесное стационарное состояние должно поддерживаться циклич. процессами. А. А.

9286. **Феноменологические уравнения и соотношения Онзагера. Случай зависимости потоков или сил. Хойман, Грот** (Phenomenological equations and Onsager relations. The case of dependent fluxes or forces. Hooyman G. J., Groot S. R. de), Physica, 1955, 21, № 1, 73—76 (англ.)

Известно, что изменение энтропии системы, состояние которой описывается векторными величинами, может быть представлено в виде произведения «потоков» $\mathbf{I}_k$ на «силы» $\mathbf{X}_k$. (РЖХим, 1955, 54594). В линейные соотношения между теми и другими (феноменологич. ур-ния) входят феноменологич. коэфф. L_{ik} (i, $k=1, 2 \ldots n$, n — число компонент), удовлетворяющие условиям симметрии. Показано, что если потоки связаны условием $\sum_{k=1}^{n} a_k \mathbf{I}_k = 0$, то феноменологич. коэфф. удовлетворяют ур-ниям $\sum_{l=1}^{n} a_l L_{kl} = 0$, $\sum_{k=1}^{n} a_k L_{kl} = 0$ ($k, l = 1, 2 \ldots n$). Если, кроме того, силы удовлетворяют условию $\sum_{k=1}^{n} b_k \mathbf{X}_k = 0$, тогда феноменологич. коэфф. удовлетворяют ур-ниям $\sum_{k=1}^{n} a_k (L_{kj} - b_j L_{kn}/b_n) = 0$ ($b_n \neq 0$, $j = 1 \ldots n-1$). При наличии внешнего магнитного поля необходимо учитывать, что феноменологич. коэфф. симметричны лишь при противоположных направлениях магнитного поля. А. А.

9287. **Некоторые замечания относительно термодинамики явления диффузии. Хойман** (Some remarks concerning the thermodynamics of diffusion phenomena. Hooyman G. J.), Nuovo cimento, 1955, 1, Suppl. № 2, 166—168 (англ.)

Термодинамика необратимых процессов применена к явлениям диффузии. Показано, что в случаях бинарных и тройных смесей первый и второй законы Фика являются следствиями феноменологич. ур-ний. В силу симметрии феноменологич. коэффициентов постоянные, входящие в эти законы, также удовлетворяют некоторым соотношениям. А. А.

9288. **Замечание об основном законе диффузии. Баббитт** (Note on the fundamental law of diffusion. Babbitt J. D.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 3, 601—602 (англ.)

Закон Фика не может быть доказан на основе кинетич. теории, так как предпосылка о линейной зависимости скорости переноса в-ва от градиента его конц-ии является не аксиомой, а другим выражением того же закона. Вывод закона диффузии может быть осуществлен методами элементарной гидродинамики (Maxwell J. Clerk, Scientific Papers. Cambridge, 1890, 2, 629) и «необратимой» термодинамики. В обоих случаях четко отмечаются ограниченная применимость и идеальный характер закона Фика. Предположения о градиенте давления и о хим. потенциале в качестве движущей силы диффузии эквивалентны между собой (Canad. J. Phys., 1951, 29, 427—436). Б. К.

9289. **Термодинамическая теория разделения компонент в бинарных жидких сплавах в электрическом поле. Барановский** (Termodynamiczna teoria rozdziału dwuskładnikowych stopów ciekłych w polu elektrycznym. Baranowski B.), Roczn. chem., 1955, 29, № 1, 129—131 (польск.; резюме англ.)

Сообщаются предварительные результаты применения термодинамики необратимых процессов к задаче разделения металлич. компонентов в бинарных жидких сплавах в электрич. поле, полученные на основе работы Дракина (РЖХим, 1954, 47871). А. А.

9290. **Термодинамика необратимых процессов. Газообразные системы. Диссоциация HJ при постоянном давлении и температуре. Попов** (Thermodynamique des processus irréversibles. Systèmes gazeux. Dissociation de HI, la température et la pression restant constantes. Popoff Kirille), C. r. Acad. sci., 1954, 239, № 19, 1192—1194 (франц.)

Ранее автором (РЖХим, 1956, 3363, 3364) было показано, что для случая малых отклонений от положения равновесия при постоянной т-ре и давлении феноменологич. соотношения, дающие линейную связь между скоростями хим. процессов и термодинамич. «силами», могут быть получены как первые интегралы системы дифференциальных ур-ний $d^2x_i/dt^2 = \partial(-\Delta\Phi)/\partial x_i$, интегрируемых при граничных условиях $\lim x_i = 0$ при $t \to +\infty$, где x_i — мера отклонения от положения равновесия термодинамич. координат (напр. конц-ий), t — время, $\Delta\Phi$ — отклонение от равновесного значения потенциала $\Phi = S - (U + pv)/T$. Для случая диссоциации HJ интегрирование указанных ур-ний дает $d(\delta n_1)/dt = -\sqrt{A}K \exp(-\sqrt{A}t) = -\sqrt{A}\delta n_1$, где K — постоянная интегрирования, A — функция, определяющаяся конц-иями компонент системы при равновесии, $\delta n_1 = n_1 - n_1^0$ — отклонение конц-ии HJ от равновесной. О. П.

9291. **Энтропия систем со случайным числом частиц. Стратонович Р. Л.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 4, 409—421

Истолкование энтропии как меры неопределенности («дезинформации», по Шенону, см. Теория передачи электрических сигналов при наличии помех. Сб. перев. под ред. Н. А. Железнова. М., Изд-во иностр. л-ры, 1953), заключающейся в данной физ. системе, или, иначе, как показателя величины статистич. разброса, позволяет строго подойти к вопросу определения энтропии неравновесных состояний. С этой целью полная энтропия системы представлена в виде суммы конфигурационной и обменной частей. При этом обменная дезинформация соответствует неопределенности, возникающей в результате возможности обмена между частицами, а конфигурационная — неопределенности в положении (состоянии) неиндивидуализированных частиц. Показано, что квантовомеханич. принцип неразличимости одинаковых частиц предписывает ограничиться рассмотрением лишь конфигурационной части неопределенности. Энтропия системы, содержащей случайное число частиц, не имеющих внутренних степеней свободы, определена в указанном выше смысле в виде ряда, содержащего функции корреляции распределения. Такое определение дает возможность последовательно учитывать высшие корреляции и, как показано, обеспечивает более быструю сходимость по сравнению с рядами с функциями распределения. А. А.

9292. Вывод статистического уравнения переноса на основе квантовомеханических возмущений. Хове (Quantum-mechanical perturbations giving rise to a statistical transport equation. Hove Léon van), Physica, 1955, **21**, № **6**, 517—540 (англ.)

Рассматривается система, в которой процесс переноса производит небольшие возмущения. Характерным свойством таких возмущений является их ответственность за диссипативные процессы в системе. С помощью этого свойства, без использования предположения о случайном распределении фаз (недостаток общепринятых выводов), выведено ур-ние переноса. Обоснованность этого ур-ния установлена без привлечения априорных статистич. гипотез для двух спец. классов внутренних состояний и только с предположением о случайности фаз для произвольных состояний. А. А.

9293. Метод вероятностей перехода в квантовой механике и в квантовой статистике. Ландсберг (Method of transition probabilities in quantum mechanics and quantumstatistica. Landsberg P. T., Phys. Rev., 1954, **96**, № 5, 1420—1427) (англ.)

Указывается, что понятия микроскопич. обратимости, детального равновесия, равных вероятностей, равновесия и H-теорема, используемые в квантовой статистике макроскопич. систем, имеют аналоги в микроскопич. квантовой механике. Доказан ряд теорем, выясняющих связь между той и другой группой понятий, и с этой точки зрения исследована квантовомеханич. матрица переходов. А. А.

9294. О H-теореме Больцмана. Такэда (Boltzmann (のH-定理に就いて. 竹田愛郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 81, 39—48 (япон.; резюме англ.)

Обсуждается происхождение необратимости ур-ния Максвелла — Больцмана для газов. При рассмотрении метода ансамблей Гиббса указывается на возможность получения ур-ния Максвелла — Больцмана из марковского процесса для бинарной функции распределения; при этом сущность H-теоремы сводится к необратимости указанного процесса. При таком подходе просто истолковываются H-теорема и необходимость логарифмич. поведения H-функции Больцмана. А. А.

9295. Метод непосредственной идентификации статистических величин с их термодинамическими аналогами. Шарп (Direct method of identifying statistical quantities with their thermodynamic analogs. Sharp R. T.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 1, 69—70 (англ.)

Предложен новый метод установления связи между т-рой и энтропией, с одной стороны, и статистич. характеристиками системы — с другой. Автор исходит из следующего соотношения: $n_r/(1 \pm n_r) = \lambda\theta^{\varepsilon_r}$, где n_r — среднее число частиц системы, находящихся в состоянии с энергией ε_r, λ — постоянная, θ — функция т-ры $(0 < \theta < 1)$. Верхний знак в этом ур-нии соответствует статистике Бозе—Эйнштейна, нижний — Ферми—Дирака. С помощью этого соотношения получено выражение для элементарного кол-ва теплоты dQ, полученного системой в обратимом процессе $dQ = (\ln\theta)^{-1} d\sigma$, где $\sigma = \Sigma_r \{n_r \ln n_r \mp (1 \pm n_r) \ln (1 \pm n_r)\}$. Далее предполагается, что система совершает цикл Карно. Если учесть, что отношение кол-в тепла, полученных и отданных системой в течение цикла, равно отношению соответствующих абсолютных т-р, то получается связь между т-рой системы T и статистич. величиной θ: $\theta = \exp(-1/kT)$. Энтропия системы $S = \int d\theta/T = -\int k d\sigma = -k\sigma$. Отмечается, что полученное ур-ние для энтропии согласуется с ур-нием Фаулера и Гуггенгейма (Статистическая термодинамика). Л. А.

9296. Замечание к уравнению Ланжевена. Мопперт, Грюн (Eine Bemerkung zur Langevin-Gleichung. Moppert K.-F., Grün F.), Experientia, 1954, **10**, № 12, 481 (нем.; резюме франц.)

Стохастич. ур-ние Ланжевена $u(t) = -\beta u(t) + A(t)$ (1), где $u(t)$ — скорость наблюдаемой «броуновской частицы» в момент t, $-\beta u(t)$ соответствует торможению частицы, а $A(t)$ означает беспорядочные помехи ее движению, переписывается в конечных разностях и обобщается до вида $u_{\nu+1} = f(u_\nu) + A_\nu \Delta t$ (2), где $f(u_\nu)$ — уже не обязательно линейная функция. Ур-ние (2) исследуется в предположении, что функция распределения случайных величин $A_\nu \Delta t$ и соответственно A_ν не зависит от времени и что величины A_ν взаимонезависимы и не зависят от u_ν. Показано, что если функция распределения по u_ν сходится при $\nu \to \infty$ относительно плотности вероятности для u_∞, так что $w_\infty(x) = w(x)$, то эта функция является решением интегрального уровнения $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(itx)\, w(x)\, dx = \alpha(t) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[itf(x)]\, w(x)\, dx$, где α — характеристич. функция величины $A_\wedge \Delta t^3$. Отсюда следует: если величины $A_\nu \Delta t$ и соответственно A_ν нормально распределены, то u_ν распределено нормально тогда и только тогда, когда $f(u_\nu) = au_\nu + b$. Если дисперсия распределения по A_ν равна $\sigma^2(A)$, то дисперсия распределения для u_∞ равна $\sigma^2(u_\infty) = \sigma^2(A)\,\Delta t^2/(1 - a^2)$. С. Ф.

9297. Принцип Каратеодори. Эйзеншиц (The principle of Carathéodory Eisenschitz R.), Sci. Progr., 1955, **43**, № 170, 246—260 (англ.)

Обзор работ, посвященных принципу Каратеодори (Carathéodory, Math Ann., 1909, **67**, 355), на основе представлений современной термодинамики. А. А.

9298. Обсуждение выражения для работы в термодинамике. Мерсье (Considérations sur l' expression du travail en thermodynamique. Mercier Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 6, 605—608 (франц.)

Так как из принципа эквивалентности следует, что поглощенное системой во время замкнутого процесса (цикла) кол-во теплоты равно кол-ву произведенной в том же цикле работы, то автор приходит к заключению, что кол-во теплоты и работы для элементарного

процесса должны играть сходные роли. В подтверждение этой мысли приведен ряд ф-л для бесконечно малых и конечных кол-в теплоты и работы и показано, что эти ф-лы сходны по строению друг с другом. Из ф-л для выражения работы получены некоторые следствия, аналогичные тем, которые выводятся из ф-л для выражения теплоты. В. А.

9299. **Некоторые общепринятые неправильные толкования мемуара и цикла Сади Карно. Л а - М е р** (Some current misinterpretations of N. L. Sadi Carnot's memoir and cycle. L a M e r V i c t o r K.), Amer. J. Phys., 1954, **22**, № 1, 20—27 (англ.)

При переводе с французского некоторые переводчики не делали разницы между (chaleur) и (calorique), переводя их одним словом (теплота). Это привело к искажению взглядов Карно, изложенных им в мемуаре (Размышления о движущей силе огня) (1824). Клапейрон, а позже Клаузиус считали, что Карно был сторонником теории флогистона и что, хотя им получены правильные результаты для цикла из обратимых процессов, доказательства его неверны. Между тем, как видно из посмертно изданных записок Карно, он был сторонником механич. теории тепла. Его мемуар находится в полном согласии с современными представлениями, если рассматривать его (calorique) как энтропию. Сам Карно не смешивает понятия (chaleur) и (calorique). Автор отмечает, что впервые на это обстоятельство указал Брёнстед (Brønsted J. N., Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Math.-fys. Medd., 1937, **15**, № 4, 58). С. Ф.

9300. **Изложение Карно «цикла Карно». К у н** (Carnot's version of «Carnot's cycle». K u h n T h o m a s S.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 2, 91—95 (англ.)

В связи с новой интерпретацией мемуаров Сади Карно (см. реф. 9299) указывается, что принятое в настоящее время толкование Кельвина и Клаузиуса является правильным. Термодинамич. выводы Карно были несостоятельны вследствие того, что он опирался в своих теоретич. построениях на неверную теорию теплорода. В. К.

9301. **Некоторые общепринятые неправильные толкования мемуара и цикла Сади Карно. II. Л а - М е р** (Some current misinterpretations of N. L. Sadi Carnot's memoir and cycle. II. L a M e r V i c t o r K.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 2, 95—102 (англ.)

Отвечая на крит. замечания (реф. 9300) по поводу своей статьи (сообщение I, реф. 9299), автор подтверждает все сделанные ранее выводы. Указывается, что основные заключения Карно, сделанные при описании цикла тепловой машины для идеального газа, выведены из общих принципов и не связаны с какой-либо теорией теплоты. Приводятся доказательства того, что Карно в своих мемуарах проводит разницу между энтропией и теплотой. В. К.

9302. **О «некоторых общепринятых неверных толкованиях мемуара Карно». Х е р ш ф е л д** (On «some current misinterpretations of Carnot's memoir.». H i r s h f e l d M a r t i n A.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 2, 103—105 (англ.)

Автор считает (реф. 9301), что Карно не проводит строгого различия между теплотой и энтропией, но теплота в его определении равноценна энтропии. Теоремы Карно основываются не на материальной теории теплоты и безусловно верны и в рамках кинетич. теории. Ранее было указано (реф. 9299), что Карно знал 1-й закон термодинамики и пользовался им, выводы же Карно относительно к. п. д. идеальной тепловой машины могли быть сделаны только на основе 2-го закона термодинамики. Современники Карно неверно поняли и истолковали его результаты; в действительности же Карно по праву может считаться основателем современной термодинамики. В. К.

9303. **Криволинейный интеграл в химической термодинамике. К а л л о** (The line integral in chemical thermodynamics. K a l l o R o b e r t M.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 7, 384—385 (англ.)

Методическая заметка. Соотношения между первыми производными термодинамич. величин получены с использованием свойств криволинейного интеграла. Д. Т.

9304. **Осмотическое давление. Г и л ь д е б р а н д** (Osmotic pressure. H i l d e b r a n d J o e l H.), Science, 1955, **121**, № 3135, 116—119 (англ.)

Термодинамич. путем получены соотношения величин, характеризующих р-ры. В пределе малых конц-ий в идеальных р-рах из них следуют законы Вант-Гоффа, Генри, Рауля. Так, на основе принципа равенства изменений свободной энергии при перемещении р-рителя в р-р двумя путями: через пар и через полупроницаемую мембрану (против сил осмотич. давления), получено соотношение: $\Pi_2 v_1 = -RT \ln (f_1/f_1^0)$, где Π_2 — осмотич. давление, v_1 — молярный объем р-рителя, f_1 и f_1^0 — «летучести» р-рителя из р-ра и чистого р-рителя. Для идеального р-ра $f_1/f_1^0 = N_1/(N_1 + N_2)$, где $N_{1,2}$ — число молей р-рителя и растворенного в-ва, так что $\Pi_2 v_1 = RT \ln \times (N_1 + N_2)/N_1 \ldots$ (1), а при $N_2/N_1 \ll 1$; $\Pi_2 v_1 = N_2/N_1 RT = c_2 RT$ — закон Вант-Гоффа. Аналогично получен закон Рауля. Благодаря связи осмотич. давления с увеличением энтропии (неупорядоченности) в системе, состоящей из двух компонент, соотношение (1) также получено из статистики. Подчеркивается ограниченность указанных законов. А. З.

9305. **Об энтропии и ее применении в химической термодинамике. К и р е е в В. А.**, Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 12, 2262—2264

Рассматривается энтропия как термодинамич. функция, суммарно отражающая влияние различных форм движения частиц, составляющих данную систему. Показан физ. смысл понятия энтропии для случая простых процессов агрегации и дезагрегации в-ва. Рассмотрено соотношение влияний энергетич. и энтропийного факторов при физ.-хим. процессах. Изложенные представления наглядно характеризуют смысл второго закона термодинамики. Ю. М.

9306. **Об изменении энтропии при химических реакциях в идеальных газах. К и р е е в В. А.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 943—945

В развитие ранее изложенных соображений (реф. 9305) показано, что для идеальных газов соотношения между парц. давлениями компонентов, выражаемыми ур-ниями закона действия масс, и изотермы р-ции связаны не с тепловым эффектом р-ции, а только с зависимостью энтропии S (точнее $S_{пост}$) компонентов р-ции от конц-ии. М. К.

9307. **Функции свободной энергии для газовых атомов от водорода ($Z=1$) до ниобия ($Z=41$). К а ц, М а р г р е й в** [Free energy functions for gaseous atoms for hydrogen ($Z=1$) to niobium ($Z=41$). K a t z T h o m a s J., M a r g r a v e J o h n L.], J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 983 (англ.)

С помощью электронной вычислительной машины и на основе последних данных об энергетич. уровнях нейтр. и ионизированных атомов (Moore C. E., Atomic Energy Levels National Bureau of Stanfards, Washington 25, D. C., Circural 467, 1949, Vol. I 1952, Vol. II) от H ($Z=1$) до Nb ($Z=41$), а также о хим. атомных весах (РЖХим., 1954, 49345) и значениях фундаментальных констант (Rossini и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2699) вычислены функции $F^0 - H_0^0/T$ газовых атомов этих элементов. Точность вычислительной машины позволяла учитывать вклад электронных энергетич. уровней только $\geqslant 0{,}0005$; вклад ядерного спина не учитывался. Результаты приведены в виде таблицы

для т-р 298, 500, 1000 и 2000° К. Они совпадают с ранее опубликованными результатами, за исключением Sc, V, Co, Ga, Zr и Nb, где расхождение вызвано использованием новых исходных данных. В. У.

9308. **Теплоемкости чистого He^4 и смеси He^4 с 2,50% He^3 между 1 и 2,3° К. Докоупил, Ван-Суст, Вансинк, Кападнис** (Specific heats of pure ^4He and of a mixture of ^4He with 2.50% of ^3He between 1° K and 2.3° K. Dokoupil Z., Van Soest G., Wansink D. H. N., Kapadnis D. G.), Physica, 1954, **20**, № 12, 1181—1188 (англ.)

Разработана методика измерения теплоемкости малых кол-в изотопич. смесей жидкого гелия. Измерена c_p чистого He^4 ниже λ-точки (2,186° К) в интервале 1,054—2,132° К (45 точек; приводятся таблица и график); разброс эксперим. точек от гладкой кривой других авторов (Kramers H. C. и др., Physica, 1952, **18**, 329) не превышает 4%. Измерена также c_p смеси He^4 с 2,5% He^3 до 2,292° К; проведены три серии измерений (дана таблица и график). Кривая сдвинута в сторону низких т-р, в частности, λ-точка (2,149° К) обнаруживает сдвиг 0,0148° на 1% примеси He^3; относительная разница теплоемкостей больше для более низких т-р (до 40% при 1,1° К). Проведено сравнение с эксперим. данными других авторов. В. У.

9309. **Теплосодержание α-модификации окиси алюминия (корунда) при высоких температурах. Родигина Э. Н., Гомельский К. З.**, Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 1105—1112

Методом смешения измерена энтальпия корунда в интервале 1100—1400°. Образцы содержали не менее 99,9% Al_2O_3. Т-ра измерялась оптич. монохроматич. пирометром. Описаны калориметрич. установка и методика измерений. Изменение энтальпии от 0° до конечной т-ры калориметра заимствовано из литературных данных (РЖХим, 1953, 4349). Значения энтальпии табулированы через 20° в интервале 1100—1400°. Вероятная погрешность не превышает 0,5%. Л. Р.

9310. **Теплоты образования гидрида, дейтерида и тритида урана при 25°. Эйбрахам, Флотоу** (The heats of formation of uranium hydride, uranium deuteride and uranium tritide at 25°. Abraham B. M., Flotow H. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1446—1448 (англ.)

В адиабатном калориметре (приводится описание) с высокой точностью измерены теплоты образования при 25° UH_3, UD_3, UT_3 по р-ции порошкообразного урана с водородом. При взаимодействии U с T_2 образующийся при распаде трития He^3 создает диффузионный барьер, затрудняющий колич. протекание р-ции. В связи с этим р-ция проводилась лишь частично (~97%), и измерялось кол-во оставшегося T_2. Теплоты образования UH_3, UD_3 и UT_3 из простых в-в (в *кал/моль*) равны соответственно — 30352±30, —31021±30 и —31141±50. В. Ф.

9311. **Теплота сгорания гадолиния. Хьюбер, Холли** (The heat of combustion of gadolinium. Huber Elmer J., Jr., Holley Charles E., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1444—1445 (англ.)

В ранее описанном калориметре (Holley C. E., Jr, Huber E. J., Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5577) определена теплота сгорания Gd. В препарате установлено присутствие около 0,31% других элементов (H, C, N, O, Ca); абсорбционный спектральный анализ р-ра препарата не обнаружил других редкоземельных металлов. Начальное давление кислорода в бомбе при сожжении составляло 25 *атм*. Зажигание производилось магниевой проволокой. Хим. и рентгеновский анализы показали, что продуктом сгорания является *B*-форма Gd_2O_3. В расчетах, кроме обычных поправок, учитывалась теплота сгорания примесей. Теплота образования Gd_2O_3 (*B*-формы) $\Delta H_{298} = - 433{,}94 \pm 0{,}86$ *ккал/моль*. И. Л.

9312. **Энтальпия образования фосфида цинка Zn_3P_2. Щукарев С. А., Гроссман Г., Морозова М. П.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 4, 633—634

Измерены теплоты сгорания Zn_3P_2(I) (—583±3 *ккал/моль*) и растворения $Zn_3(PO_4)_2$ (II) в 0,3 н. H_2SO_4 (—48,6). Вычислены теплоты образования I 98 ± 3 и II 684 *ккал/моль*. Ход теплот образования Zn_3N_2, I и Zn_3As_2 отвечает вторичной периодичности. М. К.

9313. **Возможность применения калориметрии при определении теплот сгорания органических соединений. Суннер** (Forbraendingskalorimetrien og dens anvendelsesmuligheder ved behandling af organisk-kemiske problemer. Sunner Stig), Kemisk, 1954, **35**, № 1, 1—8, 10 (дат.)

Обзор. О. Г.

9314. **Термодинамические постоянные трудно растворимых в воде сульфатов, карбонатов, хроматов, броматов, иодатов, оксалатов и других солей металлов. Жук Н. П.**, Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 9, 1690—1697

Для малорастворимых в воде солей рассчитаны (РЖХим, 1955, 51450) стандартные изобарные потенциалы ΔZ^0_{298} (74 соли) и стандартные энтропии S^0_{298} (46 солей). Вычисленные величины сопоставлены со справочными. Значение ΔZ^0_{298} для 45 солей (в том числе для $CoCO_3$, 5 хроматов, 4 броматов, 7 иодатов, 15 оксалатов и 13 др. в-в), а также значения S^0_{298} для 7 солей [$CaCO_3$, $BaCrO_4$, $TlBrO_3$, $Ag_2(COO)_2$, $Pb(COO)_2$, $Ag(CH_3COO)$ и $Hg_2(CH_3COO)_2$] найдены впервые. З. Ш.

9315. **Применение закона действующих масс к химическим равновесиям в расплавах солей. Флод** (Anvendelse av massevirkningsloven på kjemiske likevekter i saltsmelter. Flood Håkon), Kemisk, 1954, **35**, № 9, 65—72 (дат.)

Показано на ряде двойных систем из солей с общим ионом, изученных автором и его сотрудниками, что при использовании модели идеальных ионных р-ров, предложенной Темкиным (Acta Phys. chim. URSS, 1945, **20**, 411), эти р-ры должны быть отнесены или к идеальным, или к регулярным. Указаны случаи применимости модели смешенного кристалла. Выведены ур-ния для активностей компонентов. Рассмотрены условия расслаивания солевых систем. См. также РЖХим, 1955, 31208. Н. В.

9316. **Область применения обычных уравнений для давления паров. Фальдикс, Штаге** (Anwendungsbereiche gebräuchlicher Dampfdruckgleichungen. Faldix P., Stage H.), Chem. Technik, 1953, **5**, № 12, 718—719 (нем.)

Рассматривается 6 ф-л и указана область их применения. Э. Ч.

9317. **Давление пара малых капель. Родбуш** (The vapor pressure of small drops. Rodebush W. H.), Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1954, **40**, № 9, 789—794 (англ.)

Термодинамич. соображения позволяют рассматривать малые капли как газовые молекулы и считать, что равновесие в системе капель определяется их парц. давлением или конц-ней. При этом необходимо принимать во внимание степени свободы как молекул пара, так и капли как целого. Если капли имеют размеры значительно меньше 1 μ, то следует учесть вклад, вносимый в абсолютную энтропию членом, зависящим от конц-ии капель и равный $-R \ln P_n$, где P_n — парц. давление капель, рассматриваемых как молекулы газа.

Из условий равновесия между мельчайшими каплями, состоящими из n молекул, и паром выведено ур-ние $\ln p/p_0 = 3\gamma V_0/rRT - (S - R\ln P_n)/nR$. Здесь $3\gamma V_0/r$ — свободная энергия 1 моля воды в форме капель (γ — коэфф. поверхностного натяжения, r — радиус капель), p_0 — давление насыщенного пара при т-ре T, остальные обозначения имеют обычный смысл. Численные расчеты, выполненные для условий, в которых должно происходить спонтанное образование ядер конденсации, указывают на существование критич. размеров капель, существующих в равновесии в меньшей конц-ии, чем более крупные и мелкие. Л. Р.

9318. **Определение давления пара натрия.** **Макански, Мьюндел, Селк** (Determination of the vapor pressure of sodium. Makansi M. M., Muendel C. H., Selke W. A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 40-42 (англ.)

Измерено давление пара Na при т-рах 893,6—1408,3° K ртутным манометром длиной 4 *м* (для больших давлений) и 1 *м* (для малых давлений). С другой стороны колена уравнивающее давление очищенного Ar измерялось манометром Бурдона. Т-ра измерялась термопарой. Использовывался трижды перегнанный металлич. Na. Применялись спец. меры для возможно более полного удаления O_2 из системы. Давление пара колебалось от 0,047 до 6,489 *атм*. Найдена зависимость $\lg p_{атм} = -(5220/T) + 4{,}521$; т. кип. $881{,}3 \pm 4{,}7$°C. Стандартная ошибка 0,9%. В. Ф.

9319. **Равновесие между твердыми α-сплавами серебра с цинком и парами цинка.** **Скатчард, Уэстлунд** (Equilibrium of solid α-silver — zinc alloys with zinc vapor. Scatchard George, Westlund Roy A., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 17, 4189—4193 (англ.)

Равновесное давление паров Zn над α-сплавами Ag-Zn в интервале от 1 *мм* и почти до т-ры плавления (~10 *мм*) определялось сравнением поглощения для линий 3035,81 и 3075,88A ранее описанным методом (Herbenar A. и др., J. Metals, 1950, **188**, 323). Эксперим. данные для каждого из 7 исследованных сплавов (содержание Zn 3,98—30,10 ат. %) выражены ур-нием для коэфф. активности (стандартное состояние — пар при $p = 1$ *мм*) $\lg p_2/x_2 = B - A/T$, где x_2 — мольная доля Zn в сплаве, а A и B зависят от состава: $B = 10{,}692 - 3{,}300\,x_1^2$ и $A = 6865 + [837 + 1744\,(3 - 4x_1)]\,x_1^2$. Значения B меняются от 7,900 (8,01% Zn в сплаве) до 9,080 (30,10% Zn), величина $(B - 0{,}001A)$ — от 1,329 до 1,632, соответственно. Энтропия смешения значительно превышает идеальное значение. Большая величина энтропии сохраняется и для жидких сплавов. Коэфф. активности цинка определяется ур-нием (стандартное состояние — бесконечно разб. р-р Zn в Ag): $0{,}001\,T\lg\gamma = [4{,}137 + 3{,}300\,(0{,}001\,T - 1)]\,(1 - x_1^2) + 1{,}744\,[1 - x_1^2 \times (3 - 4\,x_1)]$; серебра: $0{,}001\,T\lg\gamma_1 = -[4{,}137 - 1{,}744 \times (3 - 4x_2) + 3{,}300\,(0{,}001T - 1)]\,x_2^2$. Н. Л.

9320. **Исследование давления пара насыщенных и ненасыщенных растворов хлористого калия в соляной кислоте.** **Сторонкин А. В., Маркузин Н. П.**, Ж. физ. химии, 1955, 28, № 1, 111—119

Экспериментально определены парц. давления пара р-ров KCl в соляной кислоте при 25°. Полученный результат обработан с помощью термодинамич. положений, выведенных ранее (РЖХим, 1955, 39719, 39726, 39727, Сторонкин А. В. Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд-во Ленингр. ун-та, 1948). В. А.

9321. **К теории дипольной решетки Онзагера.** **Покровский В. Л.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 4, 501—503

Указывается, что предложенное (РЖФиз, 1954, 5032) непосредственное обобщение на трехмерный случай результата Онзагера (Onsager L., Phys. Rev., 1944, 65, 117) для плоской дипольной решетки является неверным, так как при некоторых т-рах дает комплексные значения свободной энергии. Показано, что и более общие выражения для логарифма статистич. интеграла в случае 3 и большего числа n измерений не приводят к фазовым переходам 2-го рода (расходимость или скачок может появиться только в n-й производной термодинамич. потенциала). Это приводит к мысли, что наличие фазового перехода 2-го рода у плоской решетки Онзагера связано с числом измерений пространства, так что модель Онзагера не сможет объяснить свойств ферромагнетика в реальном случае трехмерной решетки. В. У.

9322. **Превращение $NH_4H_2PO_4$.** **Акао, Фукуда, Накамура**, ($NH_4H_2PO_4$ の轉移について. 赤尾文雄, 福田整司, 中村昭), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1953, № 59, 71—79 (япон.; резюме англ.)

Измерен (при частоте 9 *Мгц*) температурный ход диэлектрич. проницаемости (ДП) монокристалла $NH_4H_2PO_4$ вблизи точки превращения (между 100 и 260° K; приводятся графики). В точке перехода (~—120°C) ДП имеет максим. значение ~10 (крутое падение в сторону низких т-р и очень пологое — в сторону высоких). Однако не отмечено спонтанной поляризации, что исключает возможность перехода в сегнетоэлектрич. состояние. Аналогичные измерения проведены на твердом р-ре $NH_4H_2PO_4$ с TlH_2PO_4; т-ра перехода несколько ниже и максимум ДП более широк. Определено также влияние на ДП постоянного (30 *кв/см*) электрич. поля. Рассматривается с энергетич. точки зрения вопрос об ориентации диполей и предполагается, что данное превращение есть фазовый переход из параэлектрич. в антисегнетоэлектрич. состояние. В. У.

9323. **Изучение критических явлений в углекислом газе в вертикальной трубе.** **Лорентцен** (Studies of critical phenomena in carbon dioxide contained in vertical tubes. Lorentzen Hans Ludvig), Acta chem. scand., 1953, **7**, № 10, 1335—1346 (англ.)

Проведены измерения распределения плотности ρ CO_2 (99,999%) в вертикальной трубе вблизи $T_{кр}$ с использованием зависимости между ρ и показателем преломления n. В стеклянный термостат ($< \pm 0{,}001$°) цилиндрич. формы, заполненный водой, свободной от воздуха, помещена стеклянная (пирекс) трубка с CO_2. Обе трубки являются цилиндрич. линзами, дающими при освещении узкой вертикальной щелью (натриевая лампа) двойное изображение источника, которое затем фокусируется на фотопластинку. Расстояние между этими линиями по горизонтали Δ служит мерой изменения n, а следовательно и ρ. Прибор предварительно откалиброван при разных т-рах по значениям плотности CO_2, заимствованным из ранее опубликованной работы (Michels A. и др., Proc. Roy. Soc., 1937, **A160**, 358). Δ примерно линейно растет с ростом ρ. Подробно описан способ очистки CO_2. Т-ра изменялась ступенчато с интервалами порядка 0,003 — 0,001°; длительность термостатирования вблизи $T_{кр}$ достигало 8 дней. Приведены кривые распределения по высоте трубки для $T_{кр}$ $+0{,}0012$° и $T_{кр}-0{,}0014$°; в этой области шкала ρ имеет погрешность порядка ±10%. $T_{кр} = 31{,}04$°. Данные автора для области $T_{кр} - T$ от $1{,}4\cdot10^{-3}$° до $158\cdot10^{-3}$° подтверждают полученное ранее (см. ссылку) на основании изучения изотерм ур-ние $\rho_{жидк} - \rho_{газ} = C\cdot\Delta T^{0{,}357}$. В крит. области не наблюдалось никаких аномалий в поведении в-ва; распределение плотности совпадало с определен-

ным из изотерм классич. типа. Никаких серьезных гистерезисных эффектов обнаружено не было; незначительный гистерезис в ряде опытов объясняется автором недостаточной продолжительностью термостатирования. Подробно описаны визуальные наблюдения в крит. области: движение мениска и его превращения; автор не наблюдал образования тумана в крит. точке, если работа проводилась с достаточно чистым в-вом, а т-ра изменялась не слишком быстро. Б. С.

9324. Кинетический анализ процесса испарения жидкости со свободной поверхности. Васильев С. С., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой промсти, 1955, № 5, 107—138

Ввиду того, что существующие теории испарения носят полуэмпирич. характер и в окончательных результатах содержат эмпирич. константы, не имеющие непосредственного физ. смысла, а обычно применяемый в этих теориях метод подобия дает лишь формальное описание закономерностей процесса, указывается на необходимость более строгого с физ. точки зрения подхода к вопросам кинетики испарения. С этой целью на основе непосредственного анализа процесса испарения составлено дифференциальное ур-ние кинетики испарения с плоской поверхности, учитывающее возможность изменения конц-ии пара в пространстве испарения в силу как явлений диффузии, так и процесса непосредственного испарения, соответствующего некоторой вероятности проникновения испаряющихся молекул внутрь пространства испарения без столкновения с другими молекулами. Произведена полная интеграция полученного ур-ния. Найденное строгое решение может быть аппроксимировано более простым соотношением. Показано, что полученные опытным путем закономерности процесса испарения никак не могут быть объяснены только на основании представления о диффузии пара через диффузионную пленку постоянной толщины. Для понимания этих закономерностей необходимо либо принять во внимание изменение толщины диффузионного слоя с ростом скорости протока газа над поверхностью испарения, либо учесть, что при движении газа над поверхностью испарения удаляющиеся от нее молекулы газа проходят одну часть пути в силу броуновской диффузии, а другую вследствие переноса этих молекул аэродинамич. потоками газа, двигающегося над поверхностью испарения. Приближенный учет указанных аэродинамич. влияний указывает на функциональную связь между скоростью испарения и критерием Рейнольда. Полученные ф-лы удовлетворительно согласуются с опытными данными по кинетике испарения жидкостей при различных скоростях протока газа. А. А.

9325. Испарение неподвижной воды. Хикман, Торпи (Evaporation of resting water. Hickman K. C. D., Torpey W. A.), Industr. and. Engng Chem., 1954, **46**, № 7, 1446—1450 (англ.)

Для изучения происхождения изменчивости испарения и «застывания» или «оцепенения» поверхности воды проведен ряд визуальных качественных наблюдений, сопровождаемых фотографированием поверхности воды при испарении. Вода испарялась в круглодонной стеклянной колбе при остаточном давл. 2—4 *мм* рт. ст. После замораживания с применением ловушки производилось оттаивание поверхностного льда, и при медленном испарении на поверхности его наблюдались «кратеры» разнообразной формы, волнистость поверхности и др. эффекты. При выстаивании в течение 16 час. наблюдалось изменение испаряемости. Различные образцы воды ведут себя неодинаково при испарении, причем наиболее чистая вода (бидистиллат) обладает лучшей испаряемостью. Авторы считают, что задержка испарения и «застывание» поверхности воды вызываются загрязнениями. Приближенный расчет коэф. испарения дал значения от 0,02 до 0,001, причем наивысшее значение соответствует чистой дистиллированной воде, наименьшее — речной воде. Для выяснения роли выделений из стекла посуды последняя изнутри покрывалась водоупорным лаком и производились наблюдения испарения чистой воды и с добавками малых кол-в (1 : 5000) Na_2SiO_3 и HF порознь и вместе. Опыты показали, что Na_2SiO_3 не влияет на испаряемость, тогда как HF вызывает задержку испарения. Л. Р.

9326. Обобщение теории конденсации Янга и Ли. Уиттен (A generalization of Yang and Lee's theory of condensation. Witten Louis), Phys. Rev., 1954, **93**, № 6, 1131—1135 (англ.)

Допущение в теории конденсации Янга и Ли (Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., 1952, **87**, 404) о том, что атомы имеют конечную непроницаемую оболочку не является необходимым, так как процессы фазовых переходов могут происходить и в случае слабых отталкивательных сил. Показано, что все теоремы Янга и Ли могут быть выведены, если указанное допущение заменить более общим положением, что потенциал отталкивательных сил изменяется по закону r_{-}^{n}, где $n \geqslant 11{,}4$. Установлена сходимость ряда, выражающего главную функцию распределения, содержащую потенциальную энергию, которая определена более общим положением. Л. Р.

9327. Сравнение формы изотерм удельного и молекулярного свойства двойных систем. Ярым-Агаев Н. Л., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 49—55

Для кривых уд. свойства (уд. свойство — свойство, отнесенное к 1 *г* смеси), с одной стороны, и кривых молекулярного, с другой, двойных систем при выражении состава в весовых (в первом) и в мольных долях (во втором случае) имеют место следующие соотношения: 1) знаки кривизны обеих кривых одинаковы; 2) точки перегиба присутствуют на обеих кривых одновременно и отвечают соответствующим конц-иям; 3) первые кривые могут иметь экстремальные точки при отсутствии таких же точек при соответствующих конц-иях на вторых кривых. В. А.

9328. Растворимость солей при высоких температурах. Гавриш М. Л., Галинкер И. С., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 1, 89—91

Описана аппаратура и методика измерения растворимости солей при высоких т-рах. Приведены данные по растворимости CuCl (в интервале 160—360°), CuBr (200—330°), CuJ (160—340°), AgCl (20—359°), AgBr (20—349°) AgJ (20—365°), из которых следует, что растворимость при 350° больше растворимости при комнатной т-ре примерно в 1000 (CuCl), 214 (CuBr), 290 (AgCl), 1900 (AgBr) и 1620 (AgJ) раз. Отмечено, что ур-ния Шредера и Ахумова дают неудовлетворительное, а правило Чуна удовлетворительное совпадение с опытом. М. К.

9329. О составе гидрограната, найденного в продуктах реакции дегидратированного каолина с гидроокисью кальция при 50°. Туррициани, Скиппа (Contributo alla conoscenza di un idrogranato presente nei prodotti di reazione del caolino disidratato con l'idrato di calcio alla temperatura di 50°C. Turriziani Renato, Schippa Giovanni), Ricerca scient., 1954, **24**, № 12, 2645—2648 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

В продуктах р-ции дегидратированного каолина с $Ca(OH)_2$ в водн. среде при 50° найден гидрогранат (I) ряда $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, содержащий 0,3—0,4 моля SiO_2 на 1 моль Al_2O_3. Рентгенографич. анализом установлено, что содержание в I SiO_2 увеличивается с длительностью р-ции и достигает через 50 час. максимума в 0,33 моля. Эндотермич. мак-

симум на кривой термич. анализа возрастает от 360° при содержании в I 0,13 моля SiO_2 до 375° при 0,33 моля. К. Г.

9330. О гидратности и растворимости фтористого марганца. Р ы с с И. Г., В и т у х н о в с к а я Б. С., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 4, 643—647

Исследованы растворимость MnF_2 (I) и условия образования $MnF_2 \cdot 4H_2O$ (II). При растворении $MnCO_3$ в разбавл. HF при 0° образуется II (при 30—40° в 40%-ном р-ре HF образуется I). Промывание спиртом и эфиром и высушивание при комнатной т-ре позволяет получить чистый II. Определены политермы растворимости I и II; точка перехода лежит при 23,5°, скорость перехода очень мала. Средние для исследованного интервала т-р теплоты растворения равны (в *ккал/моль*): I 5,22, II −3,75. Теплота гидратации I 8.97 *ккал/моль*, теплота диссоциации II — 51,01 *ккал/моль*. Рассчитано, что для устойчивости II при 20° необходимо, чтобы валовая конц-ия растворенных в-в была $< 2{,}75$ моля на 1000 *г* H_2O (при 0° менее 14,8 моля на 1000 *г* H_2O), чем и определяется возможность получения II. В. Ф.

9331. Растворимость инертных газов в воде. М о р р и с о н, Д ж о н с т о н (Solubilities of the inert gases in water. M o r r i s o n T. J., J o h n s t o n e N. B.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3441—3446 (англ.)

Описанным авторами ранее методом (J. Chem. Soc., 1952, 3814—3819) определена растворимость s_0 инертных газов (ИГ) и CF_4 в воде при 4—75° и давл. 1 *атм*. Показано, что s_0 с точностью $\pm 0{,}5\%$ представляется одним из предложенных ранее ур-ний (Valentiner, Z. Phys., 1927, 42, 253). Отмечено, что из имеющихся в литературе данных по растворимости ИГ наиболее достоверными следует считать величины, полученные по методу Оствальда (Lannung, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 68). По мнению авторов, парц. молярная теплоемкость должна быть равной для всех ИГ или меняться по ряду гелий—ксенон не более чем на 6 *кал/градмоль*. Рассчитаны энтальпии ΔH_{277} и энтропии ΔS_{277} растворения ИГ и CF_4 при 4°. Зависимость ΔH_{277} от поляризации P_q и ΔS_{277} от молекулярных объемов в ИГ сравнена с аналогичной зависимостью для CF_4, углеводородов парафинового ряда, O_2, N_2, CO_2, CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J. Найдено приближенное ур-ние $\lg s_0 = 1{,}845 + 0{,}455\, P_q - 0{,}0309\, b$, где b—константа Ван-дер-Ваальса. Отмечена заниженная растворимость CF_4 по сравнению с величиной, вычисленной по приведенному ур-нию. И. С.

9332. Влияние давления на растворимость твердых тел в неполярных жидкостях. Д о н, Д р и к к а м е р (The effect of pressure on the solubility of solids in nonpolar liquids. D o a n e E. P., D r i c k a m e r H. G.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 5, 454—457 (англ.)

При давлениях P до 10 000 *атм* и 25° измерена растворимость L: фенантрена в CS_2 (I), *н*-гексане (II), *н*-гептане (III), *н*-октане (IV); SnJ_4 в II, III, IV; C_2Cl_6 в I, II, III, IV, 2-метилпентане, 3-метилпентане, 2,3-диметилбутане, 2,2-диметилбутане; антрацена в I. Метод получения и измерения P описан ранее (РЖХим, 1954, 25017). Сосуд для растворения представлял собой стальную трубку, ввинченную в чашку со ртутью, через которую передавалось давление. Приведены подробности методики. При наиболее высоких P ошибка определения $L \sim 10\%$. Данные измерений представлены в виде таблиц. При 5000—10 000 *атм* L в исследованных системах в 10—100 раз (в зависимости от природы компонентов) меньше, чем при 1 *атм*. Результаты обсуждены с точки зрения теории Скачарда — Гильдебрандта (Hildebrand, J. H., Scott R. L., The solubility on nonelectrolytes, 3rd ed., New. York, Reinhold Publ. Corp., 1950). Вычислена и изображена графически для каждого растворенного в-ва зависимость от давления «параметра растворимости» $\delta = (-E/V)^{1/2}$, где E — энергия сцепления, т. е. энергия испарения в идеальный газ при 1 *атм*; V — мольный объем. При P до 5000 *атм* для различных пар р-рителей, исключая пару I—III, получаются близкие значения δ одного и того же растворенного в-ва, что соответствует упомянутой теории. При более высоких P, а в случае I—III и до 5000 *атм*, проявляется влияние структуры р-рителя на δ. И. Р.

9333. О растворимости хлористого бария в водноспиртовых средах (1 и 2). Б а р к а н А. С., С а м а р о к о в а Л. М., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1954, № 20, 133—140

Определялась растворимость при 0° $BaCl_2$ в водноспиртовых смесях, содержащих 79,5—99,8 вес. % спирта. Значения плотности, вязкости и показатели преломления для насыщ. р-ров ниже, чем для чистых р-рителей. Ю. М.

9334. Система платина — рений. Т ж е б я т о в с к и й В., Б е р а к И., Бюлл. Польск. АН, Отд. 3, 1954, 2, № 1, 35—38

Термографическое, микроскопич. и рентгенографич. исследования и измерения твердости системы Pt — Re указывают, что в области 0 — 40% и 60—100% Re образуются твердые р-ры с разрывом в пределах 40—60% Re. Перитектической точке отвечает т-ра 2450±30°. Параметр решетки для Pt-фазы по мере роста содержания Re убывает от 3,914 до 3,889 kX. Параметры решетки Re-фазы (гексагональная система) изменяются нерегулярно, постоянная c по мере роста содержания Pt уменьшается от 4,449 до 4,422 kX, постоянная a возрастает от 2,756 до 2,781 kX, c/a уменьшается от 1,614 до 1,602 kX. Кривая твердости имеет плоский максимум в гетерог. области. В случае Pt-и Re-фаз увеличение содержания другого компонента обусловливает уменьшение объема элементарной ячейки. W. Wolfram

9335. Показатели преломления для систем урангексафторид — трехфтористый бром и урангексафторид — пятифтористый бром. С т е й н, В о г е л (Refractive indices of the systems uranium hexafluoride — bromine trifluoride u uranium hexafluoriede — bromine pentafluoride. S t e i n L a u r e n c e, V o g e l R i c h a r d C.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 23, 6028—6029 (англ.)

При определении показателей преломления n_D^{70} систем UF_6(I) — BrF_3 (II) и I — BrF_5 (III) применялась полая призма, нагретая до 70±0,5° (РЖХим, 1955, 23267). Найдено, что $n_D^{70} = 1{,}3580 \pm 0{,}0004$ для I; $n_D^{70} = 1{,}4302$ для II; $n_D^{70} = 1{,}3275$ для III. На основании эксперим. данных получены эмпирич. ур-ния: для I — II $n_D^{70} = 1{,}4302 - 0{,}1123\,N + 0{,}0484\,N^2 - 0{,}0083\,N^3$; $n_D^{70} = 1{,}3275 + 0{,}0380\,N - 0{,}0065\,N^2 - 0{,}0010\,N^3$ для I — III (N—мольная доля I). Значительные отличия показателей преломления чистых компонентов позволяют анализировать систему I — II с точностью 0,6% и систему I — III с точностью до 1,3%. Б.

9336. Система NaCl — Na_2SO_4 — H_2O (карловыварская соль) при 25 и 38°. Б о г о я в л е н с к и й П. С., С у к м а н с к а я Г. В., Ж. прикл. химии, 28, № 2, 1955, 208—211

Изучена совместная растворимость Na_2SO_4 и NaCl в воде, а также в 0,5%- и 2,5-%-ных р-рах CH_3COOH при 38°. См. РЖХим, 1955, 25779. С. Р.

9337. Теплопроводность растворов нормальных жидкостей. Ф и л и п п о в Л. П., Н о в о с ё л о в а Н. С., Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 3, 37—40

При 15 и 30° исследована зависимость теплопроводности от составв смесей нормальных органич. жидкостей (C_6H_6, $CHCl_3$, CCl_4, C_7H_8, C_6H_5Cl, $(C_2H_5)_2O$, метил-

формиат, этилформиат — в разных комбинациях). Измерения выполнены относительным методом цилиндрич. слоя (РЖХим, 1956, 7231), при двух значениях разностей т-ры порядка 4 и 2°. Найдено, что теплопроводность р-ров лежит между теплопроводностями компонентов (за исключением системы хлороформ — эфир), однако она отличается от аддитивной (кривые вогнуты к оси вес. конц-ий и тем более, чем значительнее разность теплопроводностей компонентов). С точностью до 1—2% справедлива эмпирич. ф-ла $(\lambda - \lambda_1):(\lambda_2 - \lambda_1) = p_2 - 0{,}72p_2(1 - p_2)$, где p_2 — весовая доля более теплопроводного компонента. В. У.

9338. Скорость ультразвука в некоторых двойных жидких системах и их сжимаемость. Полоцкий И. Г., Ходов З. Л., Сб. науч. работ. лабор. металлофизики АН УССР, 1954, № 5, 34—44

Экспериментально (ультраакустический интерферометр) исследована концентрационная зависимость скорости ультразвука для двойных жидких систем с различным характером межмолекулярного взаимодействия. Для изученных систем рассчитаны коэфф. адиабатич. сжимаемости β. В системах, где силы молекулярного взаимодействия между одинаковыми и различными молекулами примерно равны, изотермы адиабатич. сжимаемости имеют небольшую выпуклость от оси конц-ий (бензол — толуол). Если компоненты системы образуют недиссоциированное соединение (аллиловое горчичное масло — пиперидин), изотермы β имеют ясно выраженный минимум. В случае диссоциации образовавшегося соединения или одного из компонентов, если последний ассоциирован, а также если взаимодействие разноименных молекул сильнее, чем одноименных, изотермы β имеют выпуклость, обращенную к оси конц-ий (хлороформ — этиловый эфир и бензол — нитробензол). Б. К.

9339. О вязкости и удельных объемах систем четыреххлористый углерод — толуол, диэтиламин — бензол и фениловое горчичное масло — бензол. Аносов В. Я., Озерова М. И., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, 26, 298—303

Изучены уд. веса, уд. объемы и коэфф. вязкости систем: CCl_4—C_7H_8, $(C_2H_5)_2NH$—C_6H_6 и фениловое горчичное масло — C_6H_6 при 15, 25 и 50°. Показана аддитивная зависимость уд. объемов всех трех систем от конц-ии при выражении ее в вес. %. При выражении конц-ии в мол. % отклонения коэфф. вязкости от аддитивности для системы CCl_4 — C_7H_8 не более 1 %, для остальных систем порядка 5—10%, а отклонения коэфф. текучести от аддитивности порядка 1%. Сделан вывод о близости изученных систем к идеальным. И. Г.

9340. Вязкость трехкомпонентной системы *н*-гептан — *н*-октан — 2,2,4-триметилпентан. Торопов А. П., Айрапетова Р. П., Кирюхин В. К., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 7, 1314—1317

Измерены вязкость и плотность двойных систем *н*-гептан — *н*-октан, *н*-гептан — 2,2,4-триметилпентан, *н*-октан—2,2,4-триметилпентан и шести тройных смесей из указанных компонентов при т-ре 20, 40 и 60°. Для этих смесей были рассчитаны энергии связи смеси. Для двойных систем наблюдается линейная зависимость энергии связи от состава, выраженного в молярных долях. Показана применимость уточненной ф-лы Панченкова для расчета вязкости изученной системы. Энергия связи тройной смеси может быть рассчитана по данным для двойных систем. С. З.

9341. Исправление ошибки в прямолинейном представлении некоторых изотерм расслаивания. Дюамель, Лоран (Correction d'une erreur à propos de la représentation rectiligne de certaines isothermes de démixtion. Duhamel M. J., Laurent Pierre A.). Bull. Soc. chim. France, 1954, № 6, 862 (франц.)

В опубликованной ранее работе (РЖХим, 1955, 54639) была допущена ошибка — неправильно пересчитаны взятые из таблиц данные по растворимости K_2CO_3. После исправления отмеченная ранее (РЖХим, 1953, 1447) прямолинейность хода изотерм расслаивания водно-органич. систем подтвердилась и на системе с поташом. Н. Л.

9342. Температурная и концентрационная зависимость плотности и вязкости двойных систем некоторых ароматических углеводородов. Мамедов А. А., Панченков Г. М., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 7, 1204—1220

Измерены плотности и вязкости бензола (I), толуола (II), этилбензола (III), ортоксилола (IV), параксилола (V), кумола (VI), а также бинарных систем I—II, I—III, I—IV, I—V, I—VI, II—III, II—IV, II—V и II—VI при различных т-рах. Найдено, что все изученные системы по своим свойствам близки к идеальным. В исследованном интервале т-р температурная зависимость плотности чистых жидкостей и бинарных систем линейная. Кривые температурной зависимости вязкости этих систем выпуклы к оси т-ры и при низких т-рах имеют большую кривизну, чем при высоких. Изотермы плотности всех изученных систем, за исключением систем II—III и II—VI, выпуклы по отношению к оси состава при низких т-рах, но с увеличением т-ры выпрямляются. Значительная выпуклость по отношению к оси состава изотерм плотности и вязкости смесей гомологов бензола наблюдается вблизи т-ры затвердевания одного из компонентов смеси. С помощью полученных эксперим. данных о зависимости плотности и вязкости от т-ры рассчитаны энергии связи отдельных компонентов и компонентов в указанных выше бинарных системах. Оказалось, что почти для всех систем энергии связи образующих систему компонентов меньше полусуммы энергии связи молекул чистых компонентов. Показана хорошая применимость ф-лы Г. М. Панченкова для расчета вязкости исследованных чистых жидкостей и бинарных систем. Максим. отклонение вычисленных и опытных значений коэфф. вязкости 1—2%. В. К.

9343 Д. Политерма растворимости хлоридов натрия и калия в растворах сахарозы при 20—60° и твердые фазы. Арбаев С. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т хим. наук АН КазССР, Фрунзе, 1955

См. также: Фазовые переходы 9091, 9096, 9107, 9115, 9116, 9123, 9130, 9139—9143, 9166, 9174, 9180, 9182, 9189, 9190, 9240, 9245, 9563, 9564, 9566, 9577. Термодинамика: кристаллов 9128, 9140; аморфных тел, жидкостей и газов 9222, 9230, 9258, 9426, 9429, 11805. Ур-ния состояния 9196, 9197, 9200, 9223. Равновесия 9582, 9584—9589. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 9097, 9098, 9137, 9138, 9145, 9169, 9448; неорганич. 9099—9101, 9177, 9178, 9232, 10391, 10508; органич. 9499, 9578, 9590. Приборы 10216, 10219. Др. вопр. 9047, 9048, 9052, 9053, 9126, 9206, 9207, 9211, 9220, 9226, 9490, 9505, 9560, 9592, 9593, 10481

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

9344. Скорость распространения звука в смеси химически реагирующих веществ. Дубинина Е. Ф., Кудрявцев Б. Б., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 4, 677—681

С помощью акустич. интерферометра измерены скорости звука в р-рах CH_3J и $C_8H_{11}N$ в бензоле и CCl_4, а также в реагирующей смеси ($C_8H_{11}N + CH_3J$) при 10—40° и вычислены молекулярные скорости звука V_M. В исследованном интервале т-р V_M сохраняет постоян-

ное значение как в р-рах, так и в реагирующей смеси. Несмотря на наличие хим. р-ции V_M сохраняет свойства аддитивной величины в отношении состава реагирующей смеси. По мере протекания исследованной р-ции скорость звука изменяется очень незначительно, что не исключает возможности значительного изменения скорости звука при протекании какой-либо другой р-ции. Измерение скоростей звука при частотах 0,67; 1,2; 2,35 *Мгц* обнаружило небольшое возрастание скорости (~0,8%) с возрастанием частоты, близкое, однако, к возможным ошибкам опыта, что не позволяет сделать заключение о наличии дисперсии. Б. К.

9345. Изучение реакций свободных радикалов методом парамагнитного резонанса. Инграм, Тейпли (The study of free-radical reactions by paramagnetic resonance. Ingram D. J. E., Tapley J. G.), Chemistry and Industry, 1955, № 20, 568—569 (англ.)

Метод парамагнитного резонансного поглощения применен для регистрации изменений конц-ии свободных радикалов в углях. Опыты проводились с углем, полученным при прокаливании навески сахара в вакууме при 400° в течение нескольких часов. Ампула с углем отпаивалась и помещалась в объемный резонатор. О наличии свободных радикалов в образце свидетельствовало появление сигнала на экране осциллографа. Величина сигнала уменьшалась при добавлении в ампулу воздуха через 5 сек. амплитуда сигнала снижалась вдвое, а через 80 сек. сигнал исчезал полностью. Повторное эвакуирование ампулы в ряде случаев приводило к восстановлению радикалов. Введение в ампулу N_2 или Ar не вызывало уменьшения конц-ии радикалов. Н. Т.

9346. Реакции с активным азотом. Уинклер, Шифф (Reactions with active nitrogen. Winkler C. A., Schiff H. I.), Disc. Faraday Soc., 1953, № 14, 63—70 (англ.)

Реакция образующегося в электрич. разряде активного азота с некоторыми углеводородами изучалась в проточной системе при т-рах 90—290°. Единственным продуктом р-ции в случае CH_4, C_2H_6 и главным продуктом р-ции в случае C_3H_8, C_2H_4 и C_3H_6 является HCN. Среди продуктов р-ции с C_3H_6 имеются также CH_4, C_2H_6 и C_2H_4; при р-ции с C_2H_4 образуются C_2H_6, CH_4, C_2H_2, $(CN)_2$ и некоторое кол-во полимеров; при р-ции с C_3H_6 образуются C_2H_4, C_3H_8, C_2H_6, CH_4 и следы C_2H_2. Энергии активации E р-ции с CH_4 и C_2H_6 равны соответственно 11 и 7 *ккал/моль*. Для олефинов E значительно ниже и составляют 2—3 *ккал/моль*. Стерич. факторы изученных р-ций оцениваются 10^{-2}—10^{-4}. Авторы предполагают, что единственным носителем активности является атомарный азот. Исходя из этого предположения и из изменения кол-в продуктов р-ций при изменении относительных скоростей реагентов, авторы предлагают радикально-цепные механизмы р-ций. А. Р.

9347. Метод диффузионного пламени натрия для изучения быстрых реакций. I. Теория метода. Рид, Рабинович (The sodium diffusion flame method for fast reactions. I. Theory of the experimental method. Reed John F., Rabinovitch B. S.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 3, 261—266 (англ.)

Критический анализ теоретич. основ метода разреженных пламен (Hartel H. V., Polanyi M., Z. phys. chem., 1930, B11, 97).

Обсуждается влияние обратной диффузии галогенопроизводных (I) в сопло и распределение Na и I в пламени. Показано, что давление Na на выходе из сопла зависит не только от отношения v/D (v — скорость потока, D — коэфф. диффузии), но и от константы скорости р-ции, и от начальных давлений Na и I в системе; поэтому нижний предел для v/D-5,5 $см^{-1}$, установленный Хеллером (Heller W., Trans. Faraday Soc., 1937, 33, 1556), является лишь частным случаем. Рассмотрено влияние р-ций, протекающих на стенках. Показано, что если при решении основного дифференциального ур-ния в качестве граничного условия взять кол-во Na, вводимого в пламя, то расчет дает значения констант скорости р-ции, составляющие 0,5—0,1 от значений, полученных по ф-лам Поляни. Проведён расчет формы пламени с учетом скорости потока и даны ф-лы для расчета константы скорости р-ции в этом случае. А. Г.

9348. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. I. Теория метода. Нейман М. Б., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 7, 1235—1242

Предложенный кинетич. метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных хим. и биохим. процессов заключается в том, что экспериментально определяется скорость образования и расходования промежуточных продуктов. При сложной хим. р-ции ... → A_i → X → Bi →... скорость накопления промежуточного продукта X равна: $dx/dt = w - kx$, где w — скорость образования X, а kx — скорость расходования. В случае применения радиоактивного изотопа удельная активность α в-ва X равна x^*/x, где x^* — кол-во радиоактивного изотопа, а уд. активность β предшественников в-ва X, т. е. молекул A_i равна w^*/w. Изменение α со временем выражается следующей зависимостью $d\alpha/dt = w(\beta - \alpha)/x$; когда меченый продукт X добавляется к системе неактивных в-в, то $d\alpha/dt = -\alpha w/x$. Если экспериментально определить зависимость $x = f(t)$, $\alpha = \varphi(t)$, то $w = F(t) = -f(t)\varphi'(t)/\varphi(t)$ (1), откуда $kx = -f(t)\varphi'(t)/\varphi(t) - f'(t)$ (2). Таким образом, путем колич. определения и нахождения уд. активности X можно найти w и kx. Если α-const, то в-во X практически вновь не образуется, а только расходуется. Скорость его расходования $kx = -dx/dt$. Если α со временем падает, то находят сначала w по ур-нию (1), а затем kx по ур-нию (2). Случай возрастания α имеет место при проведении процесса с мечеными исходными продуктами при добавлении немеченого промежуточного продукта X. При неизменяющейся конц-ии X $w = kx$, $d\alpha/dt = k(\beta - \alpha)$, $d\beta/dt = -\beta\omega_A/A$. Если эти соотношения подтверждаются экспериментом, значит, в-во A действительно является предшественником в-ва X. Предложено 4 метода определения константы скорости реакции при $x = \text{const}$ и известной зависимости α и β от времени. Приведены примеры применения предложенного метода в различных биохим. и хим. процессах. М. Л.

9349. Кинетика и механизм термического распада изобутилена при низких давлениях. Степухович А. Д., Митенков Ф. М., Сб. статей по общ. химии, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1953, **1**, 234—240

Термический распад изобутилена (I) исследовали статич. методом при низких давлениях при т-ре 538—591°. Установка перед опытом откачивалась до 10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст. Колебания т-ры во время опыта не превышали ±1°. Начальное давление I варьировалось в пределах 2,5 и 25 *мм* рт. ст. Время р-ции в большинстве опытов было ~2 мин. Термич. распад I может быть описан в первом приближении ур-нием р-ции первого порядка, величина константы скорости k_1 подчиняется ур-нию $1/k_1 = A + B/p$, которое применимо вплоть до переходного давления, лежащего в области 100 *мм* рт. ст. Величины переходных давлений уменьшаются по мере повышения т-ры. При малых процентах распада k несколько растет, а при глубине распада, превышающей 20%, падает в соответствии с

ур-нием Динцеса — Фроста. Энергия активации распада изобутилена найдена равной 64 ± 4 *ккал/моль*.

Г. Л.

9350. Кинетика цепных реакций. Панченков Г. М., Уч. зап. МГУ, 1953, № 164, 53—72

Изложение теории цепных р-ций в соответствии со взглядами Н. С. Акулова (Теория цепных процессов, М., Гостехиздат, 1951).

В. В.

9351. Термическое разложение низших парафиновых углеводородов, равновесных смесей парафин-олефин-водород и других подобных соединений и систем. Траверс, Силкокс (On the thermal decomposition of the lower paraffin hydrocarbons, of paraffin-olefine-hydrogen equilibrium mixtures, and of similar compounds and systems. Travers M. W., Silcocks C. G.), Proc. Roy. Soc.,1954, **A222**, № 1149, 143—166 (англ.)

Изложены результаты исследования термич. разложения низших углеводородов при 550—620° в кварцевых сосудах. Производился полный хим. анализ всех продуктов р-ций. В случае C_2H_6 сначала идет распад на H_2 и C_2H_4. Скорость этого процесса зависит от состояния стенок сосуда и подавляется при добавлении NO. Авторы считают, что в этом случае имеет место цепной процесс, инициируемый свободными монорадикалами. Вторичные р-ции взаимодействия, изучавшиеся в равновесных смесях $C_2H_6 + C_2H_4 + H_2$, приводят к образованию CH_4 и полимера (нелетучего при —80°) в различных соотношениях. При малых конц-иях H_2 преобладает полимер, при высоких — преобладает CH_4. Полимер отвечает первоначально ф-ле $(CH_2)_n$, но затем превращается в в-во ароматич. строения. Авторы предполагают, что образование CH_4 связано с разрывом не ординарной, а двойной связи: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow CH_4 + CH_2$ и $CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4$. Термич. разложение C_2H_4 подчиняется в основном тем же закономерностям, что и распад C_2H_6. Рассмотрено влияние добавок CH_4 и SiF_4 к равновесным смесям на скорость образования CH_4 и полимера. Результаты предварительных опытов с C_3H_8 и смесями $C_3H_8 + C_3H_6 + H_2$ показывают, что термич. распад в этих системах аналогичен разложению C_2H_6 и смесей $C_2H_6 + C_2H_4$.

З. В.

9352. Поведение окиси этилена при повышенных температурах. Зимаков П. В., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 1, 76—83

Поведение окиси этилена (**I**) при повышенных т-рах изучалось на примере ее пиролиза и р-ций с C_2H_4, C_3H_8, C_2H_2, C_6H_6 и толуолом. Пиролиз **I** проводился в смеси с N_2 в струе при 400—450°. Продуктами пиролиза **I** являются CH_3CHO (до 75%) CH_2O (до 20%), C_2H_4, CH_4, CO и H_2. Р-ция **I** с C_2H_4 изучалась при 350—550° при разных содержаниях **I** и времени контакта (ВК) 2—4 мин. В продуктах р-ции обнаружены C_2H_4, CH_3CHO и CH_2O, кол-ва которых зависят от состава смеси, т-ры и ВК. Добавки **I** к C_2H_2 (400—450°, отношение **I**: $C_2H_2 = 1:4$, ВК 2—3 мин.) облегчают пиролиз C_2H_2. Образующиеся при этом (с выходом 25% от пропущенного C_2H_2) продукты р-ции сходны с продуктами термич. и каталитич. превращения C_2H_2. Главными р-циями **I** с C_6H_6 и толуолом (300—550°, ВК 3 мин., 10—18% **I** смеси), по мнению автора, являются р-ции конденсации указанных углеводородов. Автор предполагает, что первоначальным актом всех исследованных р-ций является превращение молекулы **I** в бирадикал диметиленоксид, который и вызывает дальнейшие превращения углеводородов.

Р. К.

9353. Ингибирование этаном первого предела цепного воспламенения в реакции водорода с кислородом. Болдуин, Симмонс (Inhibition of the first limit of the hydrogen — oxygen reaction by ethane. Baldwin R. R., Simmons R. F.), Nature, 1955, **175**, № 4451, 346—347 (англ.)

Давление, соответствующее нижнему пределу цепного воспламенения смеси $H_2 + O_2$ при введении в смесь C_2H_6, так же как при добавках C_3H_8 (Baldwin R. R. и др. Nature, 1952, **169**, 201), снижается пропорционально конц-ии введенного ингибитора. Кол-во C_2H_6, необходимое для уменьшения этого давления вдвое, приблизительно пропорционально молярной конц-ии O_2 и не зависит от конц-ии H_2, диаметра и состояния поверхности сосуда. Принимая, что на поверхности разрушаются только атомы H (константа этой р-ции $k_H = A/P$, где P — давление, A — константа), и пренебрегая р-цией $H + O_2 \rightarrow HO_2$, и р-циями O и OH с C_2H_6, авторы находят, что в области давл. 5—100 *мм* рт. ст. доля радикалов C_2H_5, реагирующих без участия в продолжении цепи, не зависит от давления, состава смеси, а также диаметра и поверхности сосуда. Авторы предполагают существование р-ций обрыва $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$ (1) и продолжения цепи $C_2H_5 + O_2 \rightarrow CH_3CHO + OH$ (2). Исходя из высоких выходов C_2H_4 при окислении C_2H_6 (РЖХим, 1954, 10297), делается вывод, что р-ции (1) и (2) должны протекать по крайней мере с равными скоростями.

З. М.

9354. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. VI. Радикально-цепная схема окисления пропана. Штерн В. Я., Ж. физ. химии, 1954, **28**, 613—626

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 48490) установлено, что в-вом, определяющим вырожденно-разветвленный характер окисления C_3H_8 при 350—450° и давл. 200—400 *мм* рт. ст. является CH_3CHO. На основе этих результатов и результатов, полученных ранее [РЖХим, 1955, 51484, 51485 (сообщение V)] автор предлагает радикально-цепную схему окисления C_3H_8, основными положениями которой являются: 1) процесс окисления C_3H_8 сводится к превращению исходной молекулы как в кислородсодержащие продукты, так и продукты крекинга, причем образование C_2H_4 и C_3H_6 происходит соответственно из *н*-C_3H_7 и *изо*-C_3H_7; 2) образование спиртов и альдегидов происходит путем распада (с предварительной стадией изомеризации) радикалов *н*-C_3H_7 и *изо*-C_3H_7 с получением из одной молекулы первого трех молекул CH_2O и одной H_2O, а из молекулы второго — по одной молекуле CH_3OH и CH_3CHO; 3) при дальнейшем окислении альдегидов образуются равные кол-ва CO и H_2O; 4) в изученных условиях окисления превращение перекисных радикалов в соответствующие перекиси отсутствует. Кол-во конечных продуктов окисления (CH_2O, H_2O), вычисленное по предложенной схеме, совпадает со значениями, найденными экспериментально. Схема объясняет также факт установления постоянства кол-ва альдегидов, начиная с момента максимума скорости расхода C_3H_8 и O_2 в верхнетемпературной области и с момента возникновения третьего холодного пламени в холоднопламенной области, а также первый порядок скорости р-ции по C_3H_8 и по O_2 в верхнетемпературной области.

З. М.

9355. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. VII. Влияние гомогенных добавок (NO_2, Br_2) на окисление пропана. Ревзин А. Ф., Сергеев Г. Б., Штерн В. Я., Ж. физ. химии, 1954, 28, № 6, 985—996

Добавление 1% NO_2 к смеси $2C_3H_8 + O_2$ (общее давление 300 *мм* рт. ст.) значительно сокращает период индукции (τ) окисления при 300° и оказывает малое действие при более высоких т-рах. Кол-во и состав продуктов р-ции (C_3H_6, C_2H_4, HCHO, CH_3CHO, CO, CO_2) при этом не меняется. Авторы предполагают, что сокращение τ связано с диссоциацией NO_2 и образованием свободных радикалов за счет р-ции NO с исходными в-вами. Относительно малое действие NO_2 авторы объясняют тем, что время, необходимое для образования NO в кол-ве даже 0,1 от равновесной конц-ии, много боль-

ше τ. Вычисленная конц-ия NO в конце τ одинакова при всех изученных т-рах и равна 0,01 ± 0,005 *мм* рт. ст. При добавлении Br_2 и одновременном облучении УФ-светом кинетика и химизм процесса изменяются. В продуктах р-ции найдены значительные кол-ва гидроперекиси изопропила, CH_4, C_2H_4, CO, CO_2 и небольшие кол-ва C_3H_6 и H_2. Альдегиды не обнаружены. Рассматривая полученные результаты с точки зрения предложенного ранее (РЖХим, 1955, 51485) механизма, авторы считают, что при окислении C_3H_8 при пониженных т-рах (~ 200°) имеет место взаимодействие радикала C_3H_7OO с C_3H_8, а не его распад, существенный при более высоких т-рах. З. М.

9356. **О роли радикалов HO_2 в системе перекись водорода, ион двухвалентного и ион трехвалентного железа.** **Абель** (Notiz über die Rolle des Radikals HO_2 im System Wasserstoffsuperoxyd, Ferroion, Ferriion, Abel E.), Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., Abt. II b, 1953, **162**, № 3—4, 416—418 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 25807.

9357. **О реакции между озоном и перекисью водорода в водном растворе.** **Абель** (Über die Reaktion zwischen Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in wäßriger Lösung. Abel E.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 2, 193—200 (нем.)

Предложен радикально-ионный механизм, объясняющий катализ распада O_3 при взаимодействии H_2O_2 с O_3 в водн. р-ре и подавление такого катализа в избытке H_2O_2. На основании предложенного механизма выведены кинетич. ур-ния, которые, повидимому, подтверждаются опытными данными (Rothmund V., Burgstaller A., Monatsh. Chem., 1917, **38**, 295). А. Р.

9358. **Кинетика окисления иона двухвалентного железа кислородом в растворе фосфорной кислоты.** **Чер, Дейвидсон** (The kinetics of the oxygenation of ferrous ion in phosphoric acid solution. Cher Mark, Davidson Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 793—798 (англ.)

Кинетика окисления Fe^{2+} в присутствии H_3PO_4 изучалась путем измерения поглощения O_2 по ходу р-ции. Скорость р-ции $-d[Fe^{2+}]/dt = k[Fe^{2+}]\,p_{O_2}[H_2PO_4^-]^2$. При ионной силе р-ра, равной единице, и $t = 30°$ $k = 4{,}5$ *атм*$^{-1}$ *моль*$^{-2}$ *л*^{2} *час*$^{-1}$, энергия активации р-ции 20 ± 2 *ккал/моль*. Р-ция нечувствительна к добавке Fe^{3+}. В присутствии Cu^{2+} р-ция ускоряется, причем скорость пропорциональна отношению $[Fe^{2+}]^2/[Fe^{3+}]$. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены, если принять схему процесса: $Fe^{2+} + O_2(+H^+) \rightarrow Fe^{3+} + HO_2$; $Fe^{2+} + Cu^{2+} \rightleftarrows Cu^+ + Fe^{3+}$; $Cu^+ + O_2(+H^+) \rightarrow Cu^{2+} + HO_2$; $Fe^{2+} + HO_2(+H^+) \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$; $2Fe^{2+} + H_2O_2(+2H^+) \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$. Д. К.

9359. **Взаимодействие азотистой кислоты с перекисью водорода и водой.** **Анбар, Тауб** (Interaction of nitrous acid with hydrogen peroxide and with water. Anbar Michael, Taube Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6243—6247 (англ.)

Кинетика изотопного обмена O в ионе NO_2^- с H_2O и H_2O_2 изучалась путем определения содержания O^{18} в ионе NO_2^-. В ходе анализа HNO_2 переводилась действием HN_3 в N_2O и изотопный состав последней определялся масс-спектрометрически. Скорость обмена NO_2^- с H_2O равна $k[H^+]^2[NO_2^-]$, причем при 25° и ионной силе 1,0 $k = 2{,}6 \cdot 10^8$ *л*^{2} *моль*$^{-2}$ *мин*$^{-1}$. Добавление H_2O_2 тормозит обмен с H_2O. Скорость р-ции с H_2O_2 может быть выражена соотношением: $-d[H_2O_2]/dt = k_3k_2 \cdot [H^+]^2[NO_2^-][H_2O_2]/\{k_{-2} + k_3[H_2O_2]\}$, причем $k_2 = 3{,}5 \cdot 10^8$. На основе полученных данных высказано предположение, что обмен с H_2O и р-ция с H_2O_2 имеют одну и ту же лимитирующую стадию. Вероятнее всего, это обратимая р-ция $H_2NO_2^+ \rightleftarrows H_2O + NO^+$ (с константами скорости k_2 и k_{-2}), которая в присутствии H_2O_2 сопровождается взаимодействием NO^+ (с константой скорости k_3) с H_2O_2 с образованием HONOOH, причем $k_3/k_2 = 2{,}4$. При малых конц-иях NO_2^- в р-ции с H_2O_2 в NO_3^- переходит два атома O из H_2O_2, при больших конц-иях — один атом. Авторы предположительно объясняют это конкуренцией р-ций $ONO^*O^*H \rightarrow O_2^*NO^- + H^+$ и $ONO^*O^*H + NO_2^- \rightarrow ONO^{*-} + O_2NO^{*-} + H^+$. Д. К.

9360. **Структура и свойства полифосфатов. VII. Гидролитическое разложение пиро- и триполифосфата.** **Ван-Уэйзер, Гриффит, Мак-Каллох** (Structure and properties of the condensed phosphates. VII. Hydrolytic degradation of pyro- and tripolyphosphate. Van Wazer J. R., Griffith E. J., McCullough J. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 287—291 (англ.)

Измерены скорости гидролиза 1%-ных р-ров триполифосфатов и пирофосфатов тетраметиламмония в присутствии бромида тетраметиламмония при pH 1—13 и т-рах 30—125°. Исследован также гидролиз триполифосфата Na в присутствии и отсутствие 0,65 н. NaBr при различных pH и т-рах. Гидролиз протекает как р-ция первого порядка и катализируется кислотой, но не основанием. Образование полифосфатнонатриевых комплексов также увеличивает скорость гидролиза. Энергия активации гидролиза составляет 20—40 *ккал/моль* (в различных условиях). Для катионов, не образующих комплексов (тетраметиламмоний), скорость гидролиза возрастает с ростом pH. Часть VI см. РЖХим, 1955, 1918. Б. З.

9361. **Цепные реакции четыреххлористого углерода со спиртами.** **Разуваев Г. А., Морыганов Б. Н., Волкова А. С.**, Ж. общ. химии, 1955, **26**, № 3, 495—499

При инициированной перекисью бензоила (I) р-ции CCl_4 с CH_3OH и $CH_3CHOHCH_3$ образуются HCl, $CHCl_3$, CO_2 и, в случае $CH_3CHOHCH_3$, ацетон. При уменьшении конц-ии I кол-во образующегося CO_2 падает. Авторы предлагают цепной механизм р-ции. Длина цепи, определяемая кол-вом образовавшегося HCl (в пересчете на молекулу I), значительно больше в р-циях с $CH_3CHOHCH_3$. При уменьшении конц-ии I длина цепи растет. З. М.

9362. **Роль металла в составе катализаторов, инициирующих реакцию окисления нефтяных углеводородов.** **Цысковский В. К.**, Изв. АН АзССР, 1954, № 12, 31—36 (резюме азерб.).

С целью изучения инициирующего действия солей металлов при окислении жидких углеводородов проведено окисление узкой фракции (250—300°) керосина в присутствии солей нафтеновых кислот (I) с размером частиц 80 А и в присутствии коллоидных р-ров Fe (II) с размером частиц 120 А. Критерием поведения катализаторов считалась скорость окисления, определяемая по суммарному выходу кислых продуктов р-ции, а также изменение окраски р-ров в начальной стадии р-ции. Одинаковое каталитич. действие I и II автор считает подтверждением высказанной ранее (Варламов В. С., Глубокое окисление углеводородов нефти, ВНИЖ, 1952) гипотезы об основной роли металла в составе катализирующей соли, являющегося генератором атомов O. По мнению автора, атомы O реагируют с углеводородами, образуя перекиси, инициирующие цепную р-цию окисления. З. М.

9363. Низкотемпературное автоокисление углеводородов. Кинетика окисления тетралина. Вудуорд, Месробян (Low temperature autoxidation of hydrocarbons. The kinetics of tetralin oxidation. Woodward Arthur E., Mesrobian Robert B.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 24, 6189—6195 (англ.)

Кинетика окисления тетралина (I), растворенного в CH_3COOH при различных методах инициирования: нагреванием, в-вами, легко диссоциирующими на радикалы [перекись бензоила (II), 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрил (III)], и ацетатом Co (IV), исследовалась путем измерения скорости поглощения O_2. Результаты, полученные во всех исследованных системах, могут быть сопоставлены между собой, если учесть литературные данные по скорости распада **II** и **III** на радикалы (Bawn C. E. H., Mellish S. F., Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 1216) и предположить, что роль **IV** сводится к ускорению распада на радикалы гидроперекиси, образующейся при окислении. Эксперим. результаты, полученные при 50—80° и конц-иях **I** 0,2—2 *M*, показывают, что при инициировании перекисными в-вами **II** и **III** и при катализе **IV** теория хорошо согласуется с опытом. Скорость термич. р-ции в 600 раз меньше, чем в остальных системах. Авторы предполагают, что в этих условиях имеет место образование ингибитора. В. В.

9364. Кинетическое изучение гидролиза некоторых *цис-транс*-**изомерных алифатических сложных эфиров. Пеккаринен** (A kinetic study of the hydrolysis of some cis-trans isomeric aliphatic esters. Pekkarinen Lauri), Suomalais tiedeakat. toimituks., 1954, Sar. A II, № 62, 78 (англ.)

Кинетика гидролиза этиловых эфиров ненасыщ. к-т изучалась в водн. р-ре и водноацетоновых, водноспиртовых и водно-диоксановых р-рах разного состава путем определения состава р-ра по ходу р-ции титрованием или по электропроводности. В случае щел. гидролиза бимолекулярные константы скорости *k* ($л\ моль^{-1} сек^{-1}$, первая цифра) при 25° и энергия активации *E* (*кал/моль*) равны для эфиров фумаровой к-ты среднего (**Ia**) 4,47; 11 600; кислого (**Iб**) 0,158; 11 120; малеиновой к-ты (**IIa**) 0,407; 11 500; (**IIб**) 0,00486; 13 390; мезаконовой к-ты (средн.) 0,798; 11 330; (кислого) 0,0112; 12 130; цитраконовой к-ты (**IIIa**) 0,0741; 12 170; (**IIIб**) 0,000996; 13 100; кротоновой к-ты (**IV**) 0,0130; 12 720; акриловой к-ты (**V**) 0,0779; 11 950. В смешанных р-рителях скорость меньше, причем C_2H_5OH замедляет гидролиз сильнее, чем ацетон и диоксан. В случае кислотного гидролиза $k \cdot 10^4$ и *E* равны для **Ia** 0,408; 12 570; для **Iб** 0,196; 18 640; для **IIa** 0,117; 19 580; для эфиров янтарной к-ты средн. 1,75; 17 260; кислого 1,00; 17 070; для **IV** 0,100; 19 390; для **V** 0,168; 19 130. Кривая зависимости *k* от содержания ацетона проходит через минимум, отвечающий 70% ацетона. Скорость гидролиза **IIб** и **IIIб** практически не зависит от конц-ии HCl в водн. р-ре и катализ к-той заметен лишь при большом содержании органич. р-рителя. Автор связывает это с преобладанием у этих эфиров клешневидной структуры с водородным мостиком между OH одной и атомом O другой карбоксильной группы. Зависимость *k* от диэлектрич. постоянной не описывается ни одним из известных теоретич. ур-ний. Д. К.

9365. К кинетике гидролитического расщепления ацильных производных нитрофенолов и нитроанилинов. Холлек, Мельконян (Zur Kinetik der hydrolytischen Spaltung von Acyl-Derivaten des Nitrophenols und Nitranilins. Holleck L., Melkonian G. A.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 10, 867—871 (нем.)

Полярографическим методом (РЖХим, 1955, 39758) найдены следующие значения энергии активации (*ккал/моль*) и предэкспонента (*л/моль сек*) для р-ций щелочного гидролиза: *n*-нитрофенилацетата 13,5 и $1,28 \cdot 10^{12}$, *n*-нитроформанилида 9,8 и $1,42 \cdot 10$, *n*-нитроацетанилида 13,8 и $1,46 \cdot 10^7$, *n*-нитродиацетанилида 13,8 и $1,57 \cdot 10^7$, *n*-нитропропионанилида 14,2 и $2,61 \cdot 10^7$ и *n*-нитробутиранилида 15,4 и $1,15 \cdot 10^8$. А. Р.

9366. Реакция обмена ионами иода с 2-галоидалкилэфирами и *н*-C_4H_9Br. **Татуайлер, Мак-Ки** (The iodide ion exchange reaction with 2 — haloethyl alkyl ethers and butyl bromide. Tutwiler Frank B., McKee R. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 24, 6342—6344 (англ.)

Бимолекулярные константы скорости (*л/мольчас*) замещения иодом (KJ в р-ре ацетона) галоидных атомов при 25° составляют: *н*-C_4H_9Br 2,04, *н*-$C_4H_9OCH_2CH_2Br$ 0,228, $CH_3OCH_2CH_2Br$ 0,262 и $C_2H_5OCH_2CH_2Br$ 0,251, $C_2H_5OCH_2CH_2Cl$ 0,00154 (35°). Пониженные скорости иодирования β-галоидэфиров связаны с повышенной энергией активации этих р-ций ($E \approx 19$ *ккал/моль*) по сравнению с энергией активации иодирования *н*-C_4H_9Br ($E = 16,8$ *ккал/моль*). Разработан метод потенциометрич. титрования иодидов в присутствии значительных кол-в ацетона р-ром KJO_3 с применением гладкого платинового электрода. Потенциал в точке эквивалентности 0,52—0,57 *в* по отношению к насыщ. каломельному элементу. Б. К.

9367. Поведение трифенилметилхлорида в нитрометане. Смит, Лефлер (The behavior of triphenylmethyl chloride in nitromethane. Smith Bill B., Leffler J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1700—1701 (англ.)

Спектрофотометрически установлено, что оптич. плотность ∼0,05 *M* р-ров трифенилметилхлорида (**I**) в нитрометане (**II**) зависит от метода очистки **II** и падает с течением времени. **II** очищался осушкой над P_2O_5 и дестилляцией (образцы **II-А**) либо промывкой р-рами $NaHCO_3$, $NaHSO_3$ и H_2SO_4 с последующей сушкой над P_2O_5 и дистилляцией от P_2O_5 (образцы **II-Б**). Нагреванием в течение 5 дней при 92° **I** и **II-А** получены NH_4Cl и трифенилметан. Нагреванием **I** и **II-Б** получены трифенилметиламин и NH_4Cl. По мнению авторов, эти р-ции, вызывающие изменения оптич. плотности, в случае **II-А** обязаны присутствию примесей HCOOH, в случае же **II-Б** — действию самого **II** и образующегося из **II** карбониевого иона трифенилметила. Зависимость оптич. плотности от метода очистки **II** также объясняется наличием HCOOH в **II-А** и отсутствием ее в **II-Б**. И. М.

9368. Некоторые реакции циклопропана в сопоставлении с реакциями низших олефинов. Часть I. Введение и реакции с сильными кислотами. Лоренс, Типпер (Some reactions of cyclopropan and a comparison with the lower olefins. Part I. Introduction, and reaction with strong acids. Lawrence C. D., Tipper C. F. H.), J. Chem. Soc., 1955, March, 713—716 (англ.)

По скорости поглощения газа изучалась кинетика р-ции циклопропана (I) и C_3H_6 с р-рами $HClO_4$ и H_2SO_4 в воде, лед. CH_3COOH и CH_3OH. Скорость р-ции пропорциональна $[C_3H_6]$ [к-та]^n— где *n* 6,3—7,5 для C_3H_6 и **I** в водн. H_2SO_4, 10 для **I** в водн. $HClO_4$ и 2,6 и 3,5 соответственно для **I** и C_3H_6 в ($H_2SO_4 + CH_3COOH$). Энергия активации поглощения C_3H_6 и **I** в ($H_2SO_4 +$ $+ CH_3COOH$) и **I** в водн. $HClO_4$ равна соответственно 16,5; 18 и 13,8 *ккал/моль*. Основными продуктами поглощения **I** в водн. $HClO_4$ и H_2SO_4 и в ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) являются, повидимому, пропилперхлорат, ди-*н*-пропилсульфат и *н*-пропилацетат. Авторы предполагают, что во всех изученных случаях р-ция протекает по одному и тому же механизму, первой стадией которого является присоединение протона к углеводороду. З. М.

9369. **О кинетике реакции Канниццаро для формальдегида в водном растворе.** **А б е л ь** (Über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd in wässeriger Lösung. A b e l E.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **1**, № 3-4, 201—210 (нем.)

Вывод (Payunen V., Suomen kem., 1948, **B21**, 21) о тримолекулярности р-ции Канниццаро для HCHO противоречит опытным данным. Приведены доказательства в пользу механизма Дьюара (Dewar M. J. S., The electronic theory of organic chemistry. Oxford, 1949). А. Р.

9370. **Кинетика образования азобилирубина.** **О в е р б е к, В и н к, Д е н с т р а** (Kinetics of the formation of asobilirubin. O v e r b e e k J. Th. G., V i n k C. L. J., D e e n s t r a H.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 2, 85—97 (англ.)

Р-ция сочетания билирубина (I) с *n*-диазобензолсульфокислотой (II) проводилась при 20° в смеси 60 об.% C_2H_5OH, 30 об.% $CHCl_3$ и 10 % H_2O, содержащей 0,006 *M* HCl. Одна молекула **I** реагирует с двумя II, образуя две молекулы азобилирубина (III). Выход, определенный колориметрически, близок к 100%. Р-ция идет через две последовательные стадии: $I + II \xrightarrow{k_1} III$ + гидроксипиррометенкарбинол (IV) и $IV + II \xrightarrow{k_2} III + CH_2O$. Конц-ии реагентов и продуктов р-ции определялись по спектрам абсорбции. $k_1 = 8{,}0 \cdot 10^3$, а $k_2 = 1{,}2 \cdot 10^3$ *л/моль мин*. Сочетание **I** с 2,4,6-трибромбензодиазониевой солью в смеси $CHCl_3$-C_2H_5OH (9 : 1) дает трибромазобилирубин (**V**) с выходом 78%. Мол. вес **V** определен эбулиоскопически в ацетоне. Образующееся азосоединение содержит половину молекулы **I**. Побочно образуется продукт (~3,0%) соединения одной молекулы **I** с одной молекулой соли диазония. Т. К.

9371. **Исправление к статье «Механизм замещения при насыщенном углеродном атоме. Часть XXXVI. Мономолекулярные реакции Меншуткина в растворе двуокиси серы. Замечания о теории граничного механизма».** **Б е р д, Х ь ю з, И н г о л д** (Errata), J. Chem. Soc., 1954, Nomenclature rep. indexes and titlepages (англ.)

К РЖХим, 1955, 9219.

9372. **Взрывные волны и принцип минимума увеличения энтропии.** **Д а ф ф и** (Detonation waves and the principle of minimum entropy production. D u f f e y G e o r g e H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 401 (англ.)

На основе применения принципа минимума увеличения энтропии рассмотрено установившееся распространение взрывной волны. Для такого распространения можно записать три ур-ния, основанные на том, что между фронтом удара и концом зоны р-ции не происходит накопления массы, кол-ва движения, энергии. Для определения скорости распространения взрыва D необходимо использовать также ур-ние, получающееся из принципа минимума увеличения энтропии: $D = W + C$ (1), где W — скорость частиц (в системе координат, связанной с непрореагировавшим взрывчатым материалом); C — скорость звука (значения W и C берутся в точке, соответствующей концу зоны эффективной р-ции). Можно показать, что условие (1) соответствует минимальной скорости взрывной волны, возможной при данных условиях. Л. А.

9373. **Теория сферического диффузионного пламени: эффект обеднения атмосферы.** **С м и т** (Theory of the spherical diffusion flame: the effect of atmosphere depletion. S m i t h F e l i x T.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 9, 1605—1609 (англ.)

Развита теория метода измерения констант скорости р-ции, основанного на измерении конц-ии двух реагирующих газов в диффузионном сферич. пламени, образующемся при вытекании одного из них из узкого сопла в пространство, заполненное другим газом (атмосферная компонента), с учетом выгорания последнего. В предположении, что имеет место идеальная сферич. симметрия, что конвективный поток отсутствует и что реакционная зона занимает бесконечное пространство (законность этих допущений обоснована в работах других авторов), распределение конц-ий y (газа, вытекающего из сопла) и z (атмосферной компоненты) описывается в стационарном состоянии системой двух обыкновенных нелинейных дифференциальных ур-ний второго порядка: $D_y\Delta_y - kyz = 0$, $D_z\Delta z - kyz = 0$ с краевыми условиями $y \to O\xi$, $z \to z_\infty$ при $r \to \infty$ и $\lim\limits_{r \to 0} 4\pi r^2 D_y (dy/dr) = -v\pi R^2 y_0$ и $\lim\limits_{r \to \infty} 4\pi r^2 D_z (dz/dr) = v\pi R^2 y_0 + v\pi R^2 z_\infty$ (r — радиус, отсчитываемый от конца сопла, D_y, D_z — коэффициенты диффузии, k — константа скорости реакции, y_0 — конц-ия вытекающей компоненты в сопле, R — радиус сопла, v — скорость истечения из сопла). Дано решение этих ур-ний путем разложения их в ряд по степеням параметра $\delta = v/D_z)(R^2/4)c$, $c = \sqrt{kz_\infty/D_y}$ предполагаемого малым. Показано, что в условиях экспериментов Поланьи (Polanyi M., Atomic Reactions. L., Williams and Wingate, 1932) ошибка при определении k, связанная с неучетом выгорания атмосферной компоненты, составляет около 20%. Найденная выше ф-ла для $y(r)$ позволяет, по мнению автора, использовать при эксперименте более широкий, чем ранее, диапазон параметров, в частности бóльшие значения отношения $J_0 : z_\infty$. Ю. С.

9374. **Излучение и хемилюминесценция взрывных пламен окиси углерода.** **Л и а, Г о д р и ч, Д ж е к** (Radiation and chemiluminescence from explosion flames of carbon monoxide. L e a h A. S., G o d r i c h J., J a c k H. R. S.), Fuel, 1955, **34**, № 2, 133—153 (англ.)

Излучение пламен CO с O_2 и воздухом исследовалось в начальной стадии развития сферич. фронта пламени (II) при зажигании в трубе диам. 130 *мм*, снабженной полусферич. фланцем с электродами для зажигания, термометром сопротивления из Pt — Rh диам. 0,005 *мм* с покрытием из кварца, флюоритовым окном для измерения радиации болометром и системой линз для фотографич. регистрации II. Интенсивность радиации и т-ра II регистрировались катодным осциллографом. Результаты измерений представлены в виде графиков изменения с течением времени: радиуса фронта II r, т-ры, полной радиации R_T (в *кал*) и дифференциальной кривой скорости радиации (в *кал/сек*) $R'_T = dR/dt$. Полученное отсюда распределение т-ры по r показывает, что в начальном очаге II до $r = 50$ *мм* т-ра значительно ниже максим. т-ры сгорания. Невыделение значительной части хим. энергии в виде трансляционной энергии трактуется как результат расширения зоны р-ции за пределы очага горения. Измерение радиации в начальном отрезке трубы, после завершения распространения II от закрытого конца к открытому, в процессе охлаждения продуктов сгорания дает зависимость R'_T от т-ры газа. Для влажной смеси 45% CO + 55% воздуха при т-ре начального очага 770° полная радиация $R_T = 2{,}16\%$, а термическая $R_{Th} = 0{,}11\%$ от теплоты сгорания. Отсюда радиации хемилюминесценции $R_c = 2{,}05\%$. Т-ры начального очага для сухой смеси еще ниже—до 315°; $R_T = 2{,}18$, $R_{Th} = 0{,}02$ и $R_c = 2{,}16\%$ от теплоты сгорания. Задержка подъема

кривой радиации для сухих смесей равна ~0,015 сек. и сокращается с конц-ией H_2 и H_2O. При добавке H_2 т-ра начального очага повышается до ~1300°, а доля хемилюминесценции снижается: при 0,07% H_2 R_{Th} = 1,24, R_c = 1,83%; при 1,25% H_2 R_{Th} = 0,32, R_c = 0,32%. А. С.

9375. Исследование взрывного сгорания углеводородов методом кинетической спектроскопии. II. Сравнительное исследование спектров сплошного поглощения для углеводородов. Норриш, Портер, Траш (Studies of the explosive combustion of hydrocarbons by kinetic spectroscopy. II. Comparative investigations of hydrocarbons and a study of the continuous absorption spectra. Norrish R. G. W., Porter G., Thrush B. A.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A227**, № 1171, 423—433 (англ.)

Изменение во времени спектров поглощения при фотохим. взрыве кислородных смесей CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, сенсибилизированных добавкой NO_2, в конц-ии 3—7,5 *мм* рт. ст. при парц. давлении O_2 7,5—10 *мм* рт. ст., проводилось методом вспышек, примененным ранее к фотолизу C_2H_2 (Часть I, РЖХим, 1953, 1478). По сравнению с C_2H_2, для CH_4, C_2H_6 и C_2H_4 значительно понижена интенсивность полос углеродных радикалов — C_2 вообще отсутствует, CH наблюдается только при взрыве C_2H_4. Интенсивность полос CN снижается по мере возрастания насыщенности углеводородной молекулы, напр. для C_2H_2 она в 20 раз выше, чем для CH_4. С обеднением смеси углеводородом конц-ия OH непрерывно растет, а конц-ии CN, NH, CH проходят через максимум. Значение O : C, при котором начинается резкое возрастание конц-ии OH, увеличивается со степенью насыщенности углеводорода. Предполагается, что избыток O_2 идет здесь на образование H_2O; выход которой в случае ненасыщ. углеводородов резко снижается вследствие восстановления H_2O до H_2 углеродными радикалами в начальных стадиях взрыва. Спектр сплошного поглощения в области 3000—5000А в начальной стадии взрыва спустя 560μ сек. после инициирующей взрыв вспышки, одинаков для CH_4, C_2H_6, C_2H_4 и C_2H_2 с различным O : C. Спустя 730μсек. одновременно с максимумом конц-ии C-радикалов наблюдается пик интенсивности при 3900 А, что связывается с образованием полициклич. соединений. Спустя 2900 μсек. интенсивность поглощения выравнивается по всему спектру. Этот спектр всегда сопутствует выделению C и связывается с поглощением частицами C, что обосновывается сравнением измеренного поглощения при λ = 5000А с вычисленным, исходя из кол-ва взвешенных в пламени частиц C с диам. 500 А. Приведена структура полос при 4050 А, соответствующая C_3. А. С.

9376. Измерение вибрационной релаксации в ударной трубе. Смайли, Уинклер (Shock-tube measurements of vibrational relaxation. Smiley Edward F., Winkler Ernst H.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 12, 2018—2022 (англ.)

Измерение релаксации вибрационной энергии E_v в ударной волне (УВ) с отношением давлений: для Cl_2 6—25, для CO_2 3—18, проводилось в ударной трубе прямоугольного сечения 75 × 44 *мм*². Скорость УВ определялась по сигналам трех датчиков тлеющего разряда, расположенных перед и за исследуемым участком трубы и дающим резкое изменение разрядного тока при повышении давления. Изменение плотности в УВ регистрируется по смещению интерферометрич. полос с использованием в качестве источника света искры, включаемой сигналом тлеющего разряда. Экспоненциальное изменение плотности, определяемое смещением полос X с расстоянием Y, отражает приближение к равновесному значению E_v. Приводятся графики изменения времени релаксации E_v в Cl_2 и CO_2 в пределах т-р в УВ 400—1500° К вместе с акустич. данными. Точность измерений 20—50%. А. С.

9377. Исследование воспламеняемости угольной пыли. Верон, Ле Чжанг Цинь (Sur l'inflammation dans une couche de charbon en grains. Véron Marcel, Le Trung Chinh), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 5, 501—502 (франц.)

Исследовалось воспламенение угольной пыли в вертикальной трубе диам. 30 *мм*, нагреваемой электропечью. Навеска пыли взвешивалась струей воздуха, подаваемого через диафрагму, с отверстиями. На кривых т-ра — время резко обозначена вершина угла, соответствующая т-ре воспламенения (T_i). Определено влияние скорости нагрева v (°С/час) на T_i. Установлено, что T_i не зависит от кол-ва поступающего в трубу воздуха, но изменяется пропорционально уменьшению размера частиц пыли и обратно пропорционально содержанию летучих в-в. Установлено, что добавки Cu и Fe снижают T_i; добавки Cr, Ni и Al практически не влияют на величину T_i и добавки NaCl и K_2CO_3 увеличивают T_i. А. Б.

9378. Влияние температуры на скорость топохимического превращения ацетата ртути в сульфид. Бунтин А. П., Чемоданов Д. И., Тр. Томского ун-та, 1954, **126**, 3—10

Скорость образования сульфида при взаимодействии кристаллич. ацетата ртути (размер частиц 0,25—0,45 *мм*) с H_2S при т-рах 0, 10, 20, 30, 40 и 50° определялась по изменению веса образца ацетата ртути, помещенного в токе сухого H_2S (2,4 *л/час*). Показано, что зависимость скорости р-ции от времени представляет собой кривую с максимумом, смещающимся с повышением т-ры р-ции в сторону малых времен; скорость р-ции значительно возрастает с т-рой. Изучаемая р-ция проходит согласно классификации А. П. Бунтина по реберно-фронтальному типу, поэтому расчет констант скорости р-ции приводился по ур-нию: $k = 3\sqrt{2}\pi a/4s_0t \cdot \{\cos {}^1/_3 [\arc\cos (1 - 64\pi/\pi^3 a) + 4\pi] + 0{,}5\}$, где S_0 — исходная величина реакционной поверхности, a — навеска в *г*, t — время. Расчет показал, что величины k до максимума скорости имеют при всех температурах довольно близкие значения, на нисходящей же ветви кривой значения k при разных т-рах существенно различаются. Авторы объясняют это влиянием толщины слоя твердого продукта р-ции на скорость р-ции. Зависимость усредненных значений k от т-ры подчиняется ур-нию Аррениуса. Энергия активации р-ции, рассчитанная графич. методом, равна 6733 *кал/моль*. В. В.

9379. Влияние предварительной термической обработки на реакционную способность ацетатов тяжелых металлов с сероводородом. Бартенева Л. Н., Тр. Томского ун-та, 1954, **126**, 27—40

Исследовалось влияние предварительной термич. обработки кристаллич. порошков $Hg(CH_3COO)_2$ (I) и $Ag(CH_3COO)$ (II) с размером частиц 0,25—0,45 *мм* на их взаимодействие с газообразным H_2S при 19°, обнаруживаемое по изменению веса образцов. При обработке (I) в течение 30 мин. при 40, 60, 75° скорость р-ции уменьшается. При возрастании длительности обработки при 40 и 60° до 120 мин. скорость р-ции увеличивается, время достижения максим. скорости сокращается, % превращения в сульфид увеличивается. По мнению автора, тип превращения изменяется от реберно-фронтального (для исходного препарата и после обработки при 40°) до вершинно-фронтального (при 60°) или плоскостно-фронтального (при 75°); при этом становятся реакционноспособными

те участки поверхности (ребра, вершины и грани кристаллов), которые мало активны при нормальной т-ре. Термич. обработка II в течение 30 мин. при 20 и 30° несколько увеличивает скорость р-ции без изменения характера кинетич. кривых. В. В.

9380. **Влияние внешней поверхности на кинетику термического разложения оксалатов. Болдырев В. В.**, Тр. Томского ун-та, 1954, **126**, 41—50

Термическое разложение оксалатов железа (I), меди (II) и свинца (III) изучалось по изменению веса образцов, различающихся по величине их внешней поверхности S, определяемого с помощью пружинных кварцевых микровесов. Выведена ф-ла $K = K_0e^{-k_s q}$, где K — константа скорости р-ции, k_s — коэфф. пропорциональности, k_0 — постоянная, $q = V/S$ (V — объем). Найдено, что для I при 270° по мере уменьшения q от 0,69 до 0,2 K возрастает от 0,0066 до 0,0123, а время достижения максим. скорости $T_{\text{макс}}$ уменьшается от 100 до 60 сек. При 450° изменение q от 0,57 до 0,14 приводит к росту K от 0,0238 до 0,0392 и уменьшению $T_{\text{макс}}$ от 30 до 20 сек. При разложении II при 290° изменение q от 1,25 до 0,38 оказывает меньшее влияние — K изменяется от 0,0227 до 0,0550. Для разложения III при 370° влияние изменения q незначительно. Во всех случаях между $\lg K$ и q существует линейная зависимость, выражаемая ф-лой: $\ln K = (\operatorname{tg} \varphi/2{,}3)q + \ln B$, где φ — угол наклона прямой $\lg K - q$. По мнению автора, величина коэфф. q должна учитываться не только для р-ций термич. разложения, но и для других р-ций с участием твердых в-в. В. В.

9381. **Самопроизвольное разложение осажденного тиосульфата серебра. Констабл, Артун** (The spontaneous decomposition of precipated Silver thiosulphate. Constable F. H., Artun T.), Istanbul Üniv. fen fak. mec., 1954, **C19**, № 1, 23—29 (англ.; резюме турец.)

Кондуктометрическим методом, описанным ранее (Constable F. H., Tegul S., Rev. Fac. Sci. Ist., Ser. A, 1948, **13**, 303), изучено разложение водн. суспензий тиосульфата серебра при 7, 10 и 22,3°. Скорость р-ции не зависит от разбавления в пределах от 0,05 н до 0,02 н и постоянна до 80%-ного превращения. Энергия активации процесса равна 15 300 *кал/моль*. Добавление этилового спирта (начиная с 20%) вызывает небольшое каталитич. ускорение р-ции. При осаждении тиосульфата серебра в р-рах защитных коллоидов скорость р-ции повышается пропорционально конц-ии этих коллоидов, по мнению авторов, за счет увеличения поверхности осадка; наиболее сильный эффект оказывала желатина, слабее действовали агар-агар и крахмал. Сульфид серебра, как введенный извне, так и образующийся при р-ции, на скорость р-ции не влияет. И. Т.

9382. **Исследование термического разложения сульфата марганца. Печковский В. В.**, Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 3, 237—244

С целью снижения т-ры обжига сульфата марганца (I) была изучена скорость этого процесса в зависимости от т-ры, состава исходной шихты и состава газа. Добавка к I 5—10% С ускоряет р-цию разложения I и увеличивает скорость перехода серы в газовую фазу. Скорость разложения как чистого I, так и в смеси с углем возрастает с понижением содержания O_2 в продуваемом газе. Приемлемые для практич. целей скорости разложения I с воздухом достигаются при 850°, с азотом — при 800°. В этих условиях продукты обжига состоят почти целиком из Mn_3O_4 и печного газа, содержащего SO_3 в кол-ве не более 3% от суммы $SO_2 + SO_3$. А. Р.

9383. **Предварительное сообщение. Изучение кинетики образования цианамида кальция из CaC_2 и N_2. Глок** (Vorläufige Mitteilung. Untersuchungen über die Kinetik der Kalkstickstoffbildung aus CaC_2 и N_2. Glock Ernst), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **3**, № 1-2, 131—133 (нем.)

Исследование влияния фракционного состава зерен CaC_2, длительности процесса и давления N_2 на кинетику поглощения N_2 карбидом Ca при одной (не указанной) т-ре и постоянном давлении N_2 привело автора к выводу, что процесс, начинаясь на всей поверхности CaC_2, сразу распространяется фронтально внутрь зерен, и конц-ия N_2 в зерне убывает с расстоянием от поверхности. Отмечается роль диффузии в изучавшемся процессе. А. Р.

9384. **Газификация угольных стержней посредством углекислоты. Уокер, Русинко** (Gasification of carbon rods with carbon dioxide. Walker P. L., Jr, Rusinko E., Jr), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 3, 241—244 (англ.)

Проведено исследование влияния различных хим. и физ. характеристик шести сортов углей, резко различающихся по структуре и содержанию минеральных примесей, на скорость их газификации при взаимодействии с CO_2 при 900—1300°. Угли изучались в виде стержней; характеристиками служили: состав и кол-во золы, содержание H_2, рентгеновская структура, плотность, уд. поверхность, пористость и коэфф. диффузии H_2. Энергия активации газификации для различных углей изменяется от 43 до 68 *ккал/моль*. Авторы считают, что проведенные опыты не показали какой-либо закономерной связи указанных характеристик со скоростью газификации. Б. З.

9385. **Электронные явления в катализе и адсорбции. Рогинский С. З.**, Вестн. АН СССР, 1954, № 9, 17—23

Обзор современного состояния электронной теории катализа и анализ основных результатов работ, доложенных на совещании по электронным явлениям в катализе и адсорбции, проведенном в Институте физ. химии АН СССР 16—19 апреля 1954 г. О. К.

9386. **Развитие электронного направления в теории катализа. Рогинский С. З.**, Проблемы кинетики и катализа, 1955, **8**, 5—14

Вводный доклад на совещании по электронным явлениям в адсорбции и катализе, содержащий краткий исторический обзор развития и современного состояния электронного направления в теории гетерогенного катализа. Дан анализ состояния основных проблем, указаны перспективы развития электронной теории катализа и сформулированы основные дискуссионные вопросы, требующие дальнейшего исследования. Л. М.

9387. **Динамические методы для установления гетерогенно-гомогенного механизма в гетерогенном катализе. Владов** (Dynamische Methoden zur Feststellung des Oberflächen-Volumen-Mechanismus bei der heterogenen Katalyse. Wladow D.), Z. anorgan und allgem. Chem., 1954, **277**, № 5, 287—296 (нем.)

Описан динамич. метод установления гетерогенно-гомогенного механизма гетерог. каталитич. р-ций, основанный на определении изменения состава продуктов р-ции в зависимости от изменения условий в реакционном пространстве за катализатором. Установка, примененная для исследования этим методом механизма разложения C_2H_5OH (I) на Cr_2O_3 (II) и на Ni, нанесенном на сахарный уголь (III), позволяла изменять как расстояние от катализатора до места отбора газа (d), так и т-ру в реакционном пространстве за катализатором. Разложение I проводилось при 540—560°, линейной скорости паров I от 104 до 410 *см/сек*. Влияние изменения условий характеризовалось временем t, необходимым для получения 50 *мл* газа, и содержанием в нем CO, CO_2 и олефинов

(IV). С увеличением d наблюдался рост t для II и уменьшение t для III. Содержание CO_2, CO и IV для II увеличивалось с увеличением d. III быстро дезактивировался, но и для него отмечен явный рост содержания CO_2 и IV с увеличением d. Для II увеличение т-ры реакционного пространства за катализатором приводило к уменьшению t. При значительном уменьшении объемной скорости подачи I [$<0,5$ *мл* (жидк.) в 1 мин.] изменение условий за катализатором не сказывалось на t и составе газа. Полученные результаты, по мнению автора, указывают на гетерогенно-гомогенный механизм каталитич. разложения I. М. С.

9388. Действие агентов внутреннего комплексообразования на гетерогенный катализ. Добри (Effect of chelating agents on heterogeneous catalysis. Dobry Alan), Nature, 1955, **176**, № 4475, 266 (англ.)

Показано, что внутрикомплексные соединения: α,α'-дипиридил, дисалицилэтилендиамин и «версены» (алкилзамещенные аминоуксусные к-ты), при добавлении к трансформаторному маслу (I) увеличивают скорость как гомог. автоокисления I, так и гетерог. окисления I, катализируемого твердой поверхностью металлич. меди при 120° и при давлении кислорода 800 *мм* рт. ст. Некоторые внутрикомплексные соединения, напротив, увеличивают период индукции р-ции окисления I в присутствии твердой меди до нескольких суток, т. е. могут быть ошибочно отнесены к антиоксидантам, хотя за этой начальной стадией р-ции начинается быстрое окисление I. О. К.

9389. К вопросу о механизме гетерогенного катализа на окисных катализаторах. Лавровский К. П., Колбановский Ю. А., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 4, 687—688

Результаты Ф. Ф. Волькенштейна (РЖХим, 1954, 30395) обобщаются для преобладающего среди практически важных окисных катализаторов случая ионного кристалла, состоящего из двухзарядных ионов. Взаимодействие двухатомной молекулы с таким кристаллом должно приводить к промежуточному соединению, которое одновременно является как ионом (несет на себе положительный или отрицательный заряд), так и радикалом (обладает свободной валентностью). В тех случаях, когда ионные свойства такого промежуточного соединения выражены достаточно четко, можно ожидать р-ций, характерных для ионного катализа. Сделанное авторами предположение позволяет хорошо объяснить различие в действии окисных и металлич. катализаторов при образовании углеводородов из CO и H_2, а также и ряд других эксперим. данных. Ф. В.

9390. Изменение работы выхода и проводимости окиси меди при каталитической реакции. Ляшенко В. И., Степко И. И., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 3, 401—408; Пробл. кинетики и катализа, 1955, 8, 180—188

Изучались изменения работы выхода электронов (А) и проводимости тонких слоев CuO, полученных окислением Cu, испаренной в вакууме на стекло. При нагревании образцов от 20—180° в вакууме, O_2 и CO A почти не изменялась, а зависимость $\lg I$ от $1/T$ (где I — пропорционально проводимости образца) была линейная, соответствующая энергии активации (E) проводимости: для вакуума и O_2 — 0,26, для CO — 0,31 эв; в CO_2 зависимость $\lg I$ от $1/T$ представляет собою ломаную линию, два отрезка которой соответствуют $E = \sim 0,34$ эв; в смеси $CO + O_2$ на каталитически активных образцах CuO зависимость А от т-ры представляла собою кривую с минимумом около 80°, на прямой $\lg I - 1/T$ при этой же т-ре появлялся излом. Хим. анализом было установлено, что около 80° на этих образцах начиналась каталитич. р-ция образования CO_2. На неактивных образцах в $CO + O_2$ при тех же условиях А не зависела от т-ры, а зависимость $\lg I$ от $1/T$ была линейной без излома. Авторы считают, что появление минимума А и излома на прямой $\lg I - 1/T$ обусловлено только каталитич. р-цией и может служить для характеристики свойств поверхности катализатора во время протекания каталитич. процесса. В. Щ.

9391. Исследование активной поверхности некоторых полупроводников изотопными методами. Кейер Н. П. Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 224—232

Излагаются и анализируются литературные данные по изучению активной поверхности различных контактов дифференциальным изотопным методом (ДИ), показывающие, что сахарный уголь, металлический Ni, Pt, нанесенная на асбест, окись цинка, железные катализаторы для синтинового процесса и синтеза аммиака имеют неоднородную активную поверхность. В настоящей работе активные поверхности образцов Al_2O_3 и ZnO исследовались с помощью сочетания ДИ и изучения кинетики обмена адсорбированных молекул меченого C^{14} этилового спирта (I) на молекулы обычного I, находящиеся в газовой фазе. Обнаружено, что форма связи с поверхностью у I, адсорбированного при комнатной т-ре, изменяется при нагревании выше 100°. По мнению автора, отклонения в закономерностях адсорбции на этих окислах не могут быть объяснены одной неоднородностью активной поверхности и связаны с взаимодействием (отталкиванием) молекул I, а также с электронными процессами, сопровождающими адсорбцию. Н. К.

9392. О логарифмическом уравнении скорости хемосорбции и окисления. Ландсберг (On the logarithmic rate law in chemisorption and oxidation. Landsberg P. T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 6, 1079—1087 (англ.)

Показано, что логарифмич. ур-ние скорости адсорбции $bq = \lg|(t + t_0)/t_0|$ (1), (q — число частиц, хемосорбированных на единицу площади за время t после начала эксперимента, b и t_0 — константы при данных условиях), впервые открытое применительно к хемосорбции Зельдовичем и Рогинским (Acta Physicochim. U. R. S. S., 1934, **1**, 554, 559), а применительно к окислению металлов — Тамманом с сотрудниками (Tammann G., Köster W., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1922, **123**, 146; Tamman G., Stahl und Eisen, 1922, **42**, 615), широко распространено в явлениях хемосорбции газов на твердых поверхностях и окисления металлов. Дана элементарная молекулярно-кинетич. теория ур-ния (1), предполагающая одинаковый механизм в случае хемосорбции и окисления и позволяющая дать физ. интерпретацию параметров ур-ния (1). На основе теории рассмотрены эксперим. данные по хемосорбции азота на железе (Темкин М., Пыжов В., Acta Physicochim. U. R. S. S., 1940, **12**, 327) и окислению чистого никеля (РЖХим, 1955, 23316). Библ. 53 назв. (См. также Nature 1934, 134, 935). О. К.

9393. Структура кобальтовых катализаторов, нанесенных на кизельгур. Джонсон, Рис (The structure of cobalt catalysts sypported on diatomaceous earth. Johnson Marvin F. L., Ries Herman E., Jr), J. Phys. Chem., 1953, **57**, № 9, 865—873 (англ.)

Исследовался ряд катализаторов (К) с содержанием Co 16,2—60,9%, осажденных на кизельгуре (I) (марки Целит 337), а также на Al_2O_3, SiO_2 и TiO_2. Для каждого образца по адсорбции N_2 и CO при —195,8° и бутана при 0° определяли уд. поверхность по БЭТ S, объем паров при насыщении v_s, объем паров в точке, отвечающей перелому десорбционной кривой v_b, общий объем пор p_g и объем микропор. Все К, осажденные на I, характеризуются изломом десорбционной кривой,

соответствующим радиусу микропор 17 А. Общая S этих К значительно превышает сумму величин S носителя и К. Авторы объясняют это наличием взаимодействия между колл. SiO_2 и ионом Co во время приготовления К. Для К, нанесенных на I, имеющий $S = 26$ *м²/г*, получены величины S от 124 до 200 *м²/г*; максим. S соответствует содержанию в К 38,1% CO. Величина S, рассчитанная на 1 *г* Co, падает от 364 до 145 *м²/г* при увеличении содержания Co от 16,2 до 60,9%. Co-К, нанесенные на I, спекаются значительно легче, чем сами носители, а восстанавливаются значительно труднее, чем ненанесенные К., что, по мнению авторов, связано с взаимодействием между носителем и К, приводящим к образованию активного кобальт-силикагелевого комплекса. Отсутствием взаимодействия между К и носителем авторы объясняют малую S и отсутствие микропор в К, нанесенных на TiO_2. По предварительным данным авторов пористая структура окиси железа, нанесенной на I, аналогична описанной выше структуре Co-К. При нанесении окиси хрома на I наличие носителя препятствует сжатию при сушке и способствует сохранению структуры с широкими порами (~40 А). В. В.

9394. **О бинарных окисных катализаторах на основе MgO. Рубинштейн А. М., Захаров Б. А., Прибыткова Н. А., Афанасьев В. А.,** Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 1, 83—86

На примере распада *н*-бутанола изучалась каталитич. активность MgO катализаторов (К) с равномолекулярными (10 мол.% на вес MgO) добавками окислов Ca, Sr, Ba, Mn, Cr, Cd, Al, Ti, Bi, Zn, Pb. Рентгеноструктурным анализом для большей части образцов не удалось обнаружить добавки в виде отдельной кристаллич. фазы; деформация решетки тоже наблюдалась не во всех случаях. Уд. поверхности измерялись адсорбционными методами. Р-ция протекала в основном в направлении дегидрирования. Окислы металлов, у которых радиус ионов (РИ) меньше, чем у Mg^{2+}, активировали окись магния; окислы, у которых РИ больше, чем у Mg^{2+},— дезактивировали ее. Максим. активностью обладал К с добавкой окисла титана. Уд. активности различным образом приготовленных К с добавкой окислов Mn были одинаковыми, хотя уд. поверхности их были различными. Авторы объясняют активирующее влияние добавок внедрением их в решетку MgO, вызывающим изменение электронного состояния К и уменьшение межатомных расстояний на его поверхности. Д. Д.

9395. **Каталитическая инертность аморфного никеля в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана. Рубинштейн А. М., Фрейдлин Л. Х., Борунова Н. В.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 4, 766—767

Изучено влияние предварительного прокаливания в течение 6—12 час. смеси гидроокисей Ni и Al на каталитич. активность получаемого из нее Ni — Al_2O_3-катализатора (I) в р-циях гидрирования C_6H_6 (II) и дегидрирования циклогексана (III). Восстановление смеси окислов водородом велось как при атмосферном давлении, так и при 500 *атм*. После прокаливания окислов при 350 и 425° I оказывался совершенно неактивным. Активность I, приготовленного из непрокаленных окислов, была достаточно высока. Сравнительно активным оказался и I, приготовленный из окислов, прокаленных при 300°. Рентгенограммы указывают на аморфность I, полученного при прокаливании окислов при 350 и 425°. Появление аморфного Ni авторы объясняют образованием шпинели при взаимодействии NiO и γ-Al_2O_3 при 350—425°. Аморфный I, неактивный в р-циях II и III, оказался активным по отношению к гидрированию октена-3, что, по мнению авторов, можно объяснить, исходя из мультиплетной теории катализа. М. С.

9396. **Влияния калия на каталитические свойства окиси хрома. Волц, Уэллер** (The effects of potassium on chromia catalysts. Voltz Sterling E., Weller Sol W.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 6, 569—571 (англ.)

Изучалось действие K_2O на некоторые физ. и хим. свойства и на каталитич. активность ненанесенной окиси хрома (I), а также I, нанесенной на Al_2O_3 (II) (20 : 80). I стабилизировалась последовательным прокаливанием в атмосфере H_2 и O_2 при 500°. Образцы I и II пропитывались раствором KNO_3 или KOH, сушились 24 час. при 110° и прокаливались 8 час. при 500°. Определялась степень поверхностного окисления I и II, кислотность, pH их водных суспензий, а также адсорбция на них хинолина. Рентгено-структурный анализ промотированных и восстановленных образцов показал в случае I наличие α-Cr_2O_3, а в II — α-Cr_2O_3 и γ-Al_2O_3. В окисленном II обнаружена также линия, не характерная ни для Cr_2O_3, ни для Al_2O_3. Повышение содержания K_2O вызывало увеличение каталитич. активности I и II по отношению к р-ции распада H_2O_2 в водн. р-ре и падение их каталитич. активности по отношению к р-циям изотопного обмена H_2— D_2 при низких т-рах, гидрогенизации этилена, дегидрогенизации циклогексана, изомеризации соединений с двойной связью и окисления CO. Отмечено, что введение K_2O повышало избирательность действия смешанного катализатора. Для объяснения действия K_2O при промотировании смешанных катализаторов постулируется образование на их поверхности хроматов, бихроматов или эквивалентных соединений. О. П.

9397. **Каталитическая активность адсорбционных платиновых катализаторов при разложении перекиси водорода. Лопаткин А. А., Шехобалова В. И., Лебедев В. П.,** Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 12, 2222—2231

Исследована каталитич. активность (КА) адсорбционных платиновых катализаторов, нанесенных на силикагель, в зависимости от степени заполнения поверхности носителя платиной (α). КА определялась по отношению к р-ции разложения 0,2 н. р-ра перекиси водорода при т-ре 25°. Изучена зависимость КА от изменения радиуса зерен двух образцов силикагеля: «крупного» ($3{,}66 \cdot 10^{-3}$—$3{,}3 \cdot 10^{-4}$ *см*) и «измельченного» ($2{,}4 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$ *см*). КА возрастает примерно пропорционально увеличению «доступной» поверхности носителя, что, по мнению автора, связано с влиянием гидродинамич. и кинетич. факторов. Определена КА 23 катализаторов с α, варьирующими от 0,00134 до 0,0385. Кривая общей активности имеет 2 максимума при $\alpha = 0{,}01$ и 0,02. Кривая уд. активности при малых α имеет 3 максимума. Изменение КА объясняется авторами с позиций теории активных ансамблей Н. И. Кобозева, с учетом неоднородности поверхности носителя. Л. М.

9398. **Отравление каталитического гидрирования на никеле. Шваб, Вальдшмидт** (L'empoisonnement de l'hydrogénation catalysée par le nickel. Schwab G.-M., Waldschmidt Marianne), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 9, 461—466 (франц.)

Восстановлением седиментированных фракций $NiCO_3$ со средними диам. 0,193; 0,105; 0,072; 0,018; 0,011 *мм* была приготовлена серия Ni-катализаторов (К), сохранивших, в основном, дисперсность исходного $NiCO_3$. В спирт. р-ре изучалось отравляющее действие этилмеркаптана на каталитич. активность (КА). К по отношению к гидрированию эфира коричной к-ты, идущему в отсутствие O_2 строго по нулевому порядку. Для К, полученных из наиболее крупнодисперсных

фракций $NiCO_3$, КА спадает экспоненциально с увеличением количества яда на 1 г. К., а энергия активации (E) р-ции плавно увеличивается. Для К, полученных восстановлением более мелкодисперсных фракций $NiCO_3$, зависимость КА от количества яда — типа Мэкстеда, т. е. представляет собой ломаную линию, состоящую из двух прямолинейных отрезков, в точке пересечения которых скачком увеличивается E; для К, полученных из наиболее мелкодисперсной фракции $NiCO_3$ и зерна которых представляют собой агломерацию мелких первичных частиц, мэкстедовской зависимости предшествует при введении первых же следов яда очень резкое спадание КА, не сопровождающееся увеличением E. Результаты истолковываются с точки зрения связи геометрич. особенностей частиц К с распределением активных центров. Л. М.

9399. Энергия активации реакции каталитического распада гипохлорита натрия. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 980—982

Для выяснения связи между энергией активации р-ции и составом катализатора (Ж. физ. химии, 1946, **20**, 1095) исследовалось каталитич. разложение гипохлорита натрия (I) в присутствии гидроокисей CO и Ni и ряда смешанных Co — Ni-гидроокисей с различными соотношениями Co : Ni. Аморфные гидроокиси получались непосредственно перед опытом в реакционном сосуде при взаимодействии Co и Ni с I. Кинетика распада двух образцов I со щелочностью 2 и 1% изучалась в жидкой фазе при 25 и 84°. Авторы указывают, что механизм р-ции не установлен; при низких конц-иях I и малых кол-вах катализатора р-ция идет по первому порядку. Каталитическая активность (КА) гидроокиси Co значительно превышает КА гидроокиси Ni. Более активные катализаторы сильнее снижают энергию активации E: без катализатора $E = 25{,}11$ *ккал/моль*, на гидроокиси Co 14,07—14,97 *ккал/моль*, на гидроокиси Ni 15,98—16,86 *ккал/моль*; на смешанных катализаторах получены промежуточные значения E и КА. О. П.

9400. Каталитическая гидрогенизация этилена на поверхности никеля. Часть I. Хемосорбция этилена. Дженкинс, Райдил (The catalytic hydrogenation of ethylene at a nickel surface. Part I. The chemisorption of ethylene. Jenkins G. I., Rideal Eric), J. Chem. Soc., 1955, July, 2490—2496 (англ.)

Исследовалась адсорбция этилена (I) и водорода (II) на свежеиспаренных никелевых слоях (НС). При полном покрытии поверхности НС при 20° хемосорбированным I происходит частичное превращение I в этан (III), после откачки которого новые порции I не адсорбируются на НС. Если поверхность НС, покрытую I при 20°, охладить до —78°, то при впуске II наблюдается мгновенная необратимая адсорбция II. При допуске I на поверхность НС, покрытую II, образуется III. Результаты адсорбционных измерений привели авторов к выводу, что в присутствии смеси I с II на поверхности НС 84,3% мест заняты ацетиленовыми комплексами; 8,3% — II; 8,3% — свободны. При нагревании покрытого ацетиленовыми комплексами НС до 170° выделяется II и образуются карбиды Ni, не реагирующие с II. На покрытой карбидами пов. адсорбируется только II, но не I и III. Авторы считают доказанным, что, вопреки общепринятой точке зрения, ассоциативной адсорбции I на поверхности НС не происходит, I при хемосорбции диссоциирует на ацетиленовые комплексы и хемосорбированный II, занимающий два соседних активных центра. Гидрирование I на никеле протекает через взаимодействие газообразного I с II, сорбированным на свободных местах пов., покрытой хемосорбированными ацетиленовыми комплексами. Д. Д.

9401. Каталитическая гидрогенизация этилена на поверхности никеля. Часть II. Механизм реакции. Дженкинс, Райдил (The catalytic hydrogenation of ethylene at a nickel surface. Part II. The reaction mechanism. Jenkins G. I., Rideal Sir Eric), J. Chem. Soc., 1955, July, 2496—2500 (англ.)

Кинетика процессов, протекающих на поверхности испаренных никелевых слоев, либо только обработанных этиленом (I) при 20°, либо подвергавшихся после этого нагреванию до 170°, по мнению авторов, подтверждает правильность механизма гидрирования I, предложенного ранее (см. реф. 9400). С помощью метода стационарных состояний было выведено выражение для скорости v гидрирования I $v = k_1k_3P_{H_2}P_{C_2H_4}/[k_2 + k_3P_{C_2H_4} + k_1P_{H_2}]$, где k_1 — константа скорости хемосорбции водорода (II), k_2 — то же десорбции хемосорбированного II, k_3 — то же р-ции газообразного I с адсорбированным II, $P_{C_2H_4}$ и P_{H_2} — парц. давления I и II. Полученное выражение для v хорошо согласуется с экспериментально наблюдавшейся температурной зависимостью v, представляющей собой кривую с максимумом, сдвигающимся в сторону высоких т-р при повышении $P_{C_2H_4}$ (от 90 до 160—165° при возрастании $P_{C_2H_4}$ от 0,03—0,2 до 40 *мм* рт. ст.), и с найденной при низких т-рах зависимостью $v = kP_{H_2}$, переходящей при более высоких т-рах в $v = kP_{H_2} \cdot P_{C_2H_4}$. Рассматривая данные эксперим. работ по обмену дейтерия (D) с II в (I) на Ni, авторы указывают, что наиболее быстрой стадией этого процесса является взаимодействие адсорбированного D с газообразным (I). Д. Д.

9402. Реакция окисления нафталина воздухом на пылевидных ванадиевых катализаторах. Гропшяну, Криспин (Reacţia de oxidare a naftalinei cu aer sub influenţa catalizatorilor de vanadiu in suspensie gazoasă. Gropşianu Z., Krispin I.), Studii şi cercetări ştiint., Acad. RPR Baza Timişoara, 1955, **1**, № 1-4, 79—82 (рум.; резюме русс., франц.)

Изучена активность пылевидных ванадиевых катализаторов (К), приготовленных нанесением V_2O_5 на силикагель, в р-ции окисления $C_{10}H_8$ (I) воздухом. Установлено, что К отличается почти вдвое большей каталитич. активностью по сравнению с неподвижными ванадиевыми катализаторами на других носителях (TiO_2, Al_2O_3, пемза). Оптимальные т-ры р-ции окисления I для К ниже т-р, обычных для окисления I на других ванадиевых К, фталевый ангидрид на К получается более чистым, чем на других контактах. Степень истирания К велика, и после кратковременной работы не удается фильтрацией полностью освободить выходящие газы от К. Полученные результаты позволяют оценить скорость диффузии реагирующих газов в микропорах К, лимитирующую процесс. М. С.

9403. О природе активных центров реакции дегидратации этилового спирта на алюмосиликатных катализаторах. Топчиева К. В., Юн-Пин К., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 2, 305—308

Исследовалась кинетика р-ций дегидратации этилового спирта и этилового эфира на алюмосиликатных катализаторах (К) различного состава при т-рах 320—450°. Показано, что при одной и той же величине доступной поверхности различных применяемых К константы скоростей обеих р-ций линейно зависели от содержания окиси алюминия в К. Энергии активации обеих р-ций были равны и составляли ~14 500 *кал/моль* для всех К, включая чистую окись алюминия. Отравление К ионами натрия не изменяло характера кинетических кривых. Авторы

считают возможным, что в р-ции дегидратации принимают участие гидроксильные группы окиси алюминия. В. В.

9404. Каталитическое действие неорганических солей при гетерогенном окислении алициклических соединений перхлоратом калия. Патаи, Фрейтаг (Catalytic effect of inorganic salts in the heterogeneous oxidation of alicyclic compounds by potassium perchlorate. Patai S., Freitag N.), Bull. Res. Council Israel, 1954, **4**, № 1, 33—35 (англ.)

Ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 862) описан новый метод окислительной ароматизации карбоциклич. соединений твердым $KClO_4$ (I), не затрагивающий метильных и гидроксидных групп, требующий нагревания до 370—380°. На примере тетралина (II) авторы исследовали возможность понижения т-ры этой р-ции с помощью каталитич. добавок. Эффективными оказались: $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3$, $FeCl_3$, $VOSO_4$, $Ce(NH_4)(SO_4)_2$, $TiCl_3$, позволившие понизить т-ру до 200° при проведении р-ции в запаянных пирексовых трубках с начальным давлением ~ 3 *атм* и соотношением $1^1/_2$ моля I на 1 моль II и при содержании катализатора 5% от веса I. Требуется строгое соблюдение условий во избежание взрыва. При проведении р-ции в струе паров II при пониженном давлении нафталин не образуется даже при 250°. Совершенно неактивными оказались Cr_2O_3, BaO_2, PbO_2, некоторые галогениды, соли с основными свойствами (как, напр., K_2CO_3), марганцевые, медные и кобальтовые соли. А. Ш.

9405. Макрокинетика синтеза аммиака при высоких давлениях. Русов М. Т., Сидоров И. П., Стрельцов О. А., Тр. Н.-и. и проект. ин-та азотной пром-сти, 1952 (1953), № 1, 84—100

Влияние диффузионных факторов в каталитич. синтезе аммиака изучено методом отдельных гранул (Русов М. Т. и др., Катализ, Изд-во АН УССР, 1950, 164). Опыты проводились при давл. 300 *атм* в интервале т-р от 300 до 525° со стехиометрич. газовой смесью, продуваемой с уд. объемной скоростью 15 000—90 000 час.$^{-1}$ над железными катализаторами с размерами зерен d 0,43—16,25 *мм*. При 450—500° скорость р-ции и производительность единицы объема катализатора y сильно зависят от d по ур-нию: $y = y_0 \exp(-\alpha d)$, где α — коэфф. диффузионного торможения, зависящий от эффективной константы скорости р-ции $K^{\bullet}$ и эффективного коэфф. диффузии $D^{\bullet}$: $\alpha = \sqrt{K^{\bullet}/D^{\bullet}}$; $y_0 = y$ при протекании процесса в кинетич. обл. Авторы указывают, что α зависит от давления P по ф-ле $\alpha \approx P^n$, где n — постоянная ($0 < n \leqslant 1$). Отмечено, что при 450—525° диффузионное торможение сказывается весьма сильно, в результате чего в катализе участвуют лишь слои катализатора, непосредственно прилегающие к внешней поверхности зерен; уменьшение размера зерен, при прочих равных условиях, значительно повышает производительность катализатора. Авторы считают, что ниже 380° р-ция протекает в кинетич. области. Полученные закономерности позволяют, по мнению авторов, пересмотреть и уточнить теорию аммиачного катализа. И. С.

9406. Кинетика синтеза аммиака в изотермических условиях. Лившиц В. Д., Сидоров И. П., Тр. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1952(1953), № 1, 72—83

Изучалась кинетика синтеза аммиака на железном катализаторе (промотированном окислами K и Al) проточным методом при т-рах 425—525°, давл. 10—500 *атм*, уд. объемных скоростях 15 000—120 000 час.$^{-1}$. Изотермич. условия достигались особой конструкцией реакционной колонки и погружением ее в расплавленное олово. Результаты укладываются в ур-ние М. И. Темкина и В. М. Пыжова (Ж. физ. химии, 1939, **13**, 851). Зависимость константы скорости от давления согласуется с теоретич. ур-нием, предложенным М. И. Темкиным (Ж. физ. химии, 1950, **24**, 1312). Рассчитанная кажущаяся энергия активации разложения аммиака равна 42 000 *кал/моль*, что, как отмечают авторы, согласуется с данными других исследователей. Указывается, что полученные данные позволяют с достаточной точностью производить расчеты при проектировании насадки колонн синтеза аммиака. И. С.

9407. Зависимость кинетики каталитического дегидрирования углеводородов от их строения. III. Сопоставление кинетических данных для *н*-бутана и *н*-бутилена; вероятный механизм реакций дегидрирования. Пшежецкий С. Я., Любарский Г. Д., Щеглова Н. А., Мериляйнен С. К., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 8, 1458—1464

Рассмотрены кинетика и механизм р-ций дегидрирования *н*-бутана (I) и *н*-бутилена (II) по данным, опубликованным ранее (РЖХим, 1955, 42630 и 546 6). Предложен механизм стадийного протекания р-ции на энергетически однородной поверхности катализатора, с последовательным отщеплением атомов H и образованием промежуточных поверхностных соединений радикального типа. Выведены кинетич. ур-ния $W_1 = k_1p_1/[1 + (k_1/k_2)\,p_1 + (k_3/k_4)\,p_2]\ldots$ (1), $W_2 = k_2p_2/[1 + (k_3/k_4)\,p_2]\ldots$ (2), где W_1 и W_2 — соответственно скорости р-ций дигидрирования I и II; p_1 и p_2 — соответственно парц. давления I и II; k_1, k_2, k_3 и k_4 — константы скоростей стадий. Как указывают авторы, ур-ния (1) и (2) согласуются с их эксперим. данными, а полученные в предыдущих сообщениях эмпирич. ур-ния аппроксимируют ур-ния (1) и (2). С. К.

9408 К. Кинетика и механизм реакций неорганических веществ в растворе: обзор современных работ; сообщение о симпозиуме химического общества. Сайкс (The kinetics and mechanism of inorganic reactions in solution: a survey of recent work; report of a symposium held at the Chemical Society, Burlington House, London, on February 4th, 1954, Sykes K. W. (ed.), London, Chem. Soc., 1954, 84 pp, tabl., diagrs, 8 sh.) (англ.)

9409 К. Применение физических методов в химической кинетике. Шафигуллин А. Г. Казань, Таткнигоиздат, 1955, 224 стр. с илл., 7 р. 90 к.

9410 К. Катализ. Вопросы теории и методы исследования (Сборник статей). Перев. с англ. Под ред. **А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна.** М., Изд-во ин. лит., 1955, 572 стр. с илл., 27 р. 60 к.

9411 Д. Исследования кинетики восстановления окиси никеля водородом. Рамель (Untersuchungen über die Kinetik der Reduktion des Nickeloxyds durch Wasserstoff. Rahmel Alfred. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 21, 1768 (нем.)

9412 Д. О щелочном гидролизе и каталитическом разложении перуксусной кислоты. Грунд (Über die alkalische Hydrolyse und die katalytische Zersetzung der Acetpersäure. Grund Helmut. Diss. Techn. Univ. Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 21, 1763 (нем.)

9413 Д. Изучение смешанных палладий-серебряных, палладий-медных и палладий-золотых катализаторов при гидрировании бензола. Кристостурян Е. Т., Автореф. дисс. канд. хим. н., Хим. ин-т АН АрмССР, Ереван, 1955

9414 Д. Исследования в области каталитического окисления окиси азота. Страшил (Untersuchungen

über die katalytische Oxydation von Stickoxyd. Straschill Heinrich, Diss., Techn. Hochsch., Wien, 1955, 89 Bl., 3 Taf., Phot., Diagr., Maschinschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 12, 17 (нем.)

См. также: Реакционная способность и строение 9000, 9002, 9086, 9090, 9672—9677, 9681. Кинетика и механизмы р-ций 9415, 9417, 9423, 9678, 9680, 9682—9686, 9689, 9706, 9707, 10005, 10006. Гетерогенный катализ; полупроводники 9174, 9175; хемосорбция 9504—9507, 9510; орг. катализ 9695, 9710, 9800, 9869, 10265, 10599, 10617, 10618, 10620—10628, 10633, 10638, 10639, 10601, 10750, 10751, 10800—10802

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

9415. **Фотоокисление азометана. Хой, Кучке** (The photo-oxidation of azomethane. Hoey G. R., Kutschke K. O.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 3, 496—506 (англ.)

Фотоокисление азометана (I) кислородом в кварцевом сосуде при облучении светом λ 3340—3660 A, давлениях I 6,6—102 и O_2 0,02—1 *мм* рт. ст. и т-рах 25—161° дает в качестве главного продукта N_2O. Присутствие O_2 не сказывается на первичном процессе фотолиза I ($CH_3N_2CH_3 + h\nu \rightarrow 2CH_3 + N_2$), квантовый выход которого близок к 1. Квантовый выход $N_2O(\Phi_{N_2O})$ меньше 1 и достигает своего верхнего предела при таких давлениях O_2, когда квантовый выход $CH_4(\Phi_{CH_4})$ ничтожно мал. На основании предложенного механизма выведено ур-ние зависимости между Φ_{N_2O} и квантовым выходом поглощения O_2 (Φ_{O_2}): $\Phi_{O_2} = 2 + 2\Phi_{N_2O}$, дающее результаты, близкие к опытным. Образующаяся в небольшом кол-ве CO является вторичным продуктом окисления радикалов CH_3. Как последние, так и радикалы $CH_3N_2CH_2$ не окисляются сколько-нибудь значительно в CO_2; кол-во образующегося CO_2 очень мало. Р-ция между CH_3 и O_2 характеризуется малой энергией активации (∼0,4 *ккал/моль*) и стерич. фактором порядка 10^{-2}. Наличие CH_3OH и H_2O в продуктах окисления I при комнатной т-ре свидетельствует о протекании р-ций $2CH_3O_2 = 2CH_3O + O_2$ и $2CH_3O = CH_3OH + H_2CO$. Б. М.

9416. **Фотохимические реакции присоединения. 1. Реакция присоединения метилмеркаптана к винилацетату, винилхлориду и аллиловому спирту. Хосино, Ямагаси, Итикава** (光化學的附加反應について(第1報)．酢酸ビニル，塩化ビニルならびにアリルアルコールに對するメチルメルカプタンの附加反應について．星野敏雄 山岸和夫， 市川祐三郎)， 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 6, 510—513 (япон.)

Смеси CH_3SH (0,1—0,12 *M*) с $CH_2{=}CHOCCH_3$ (0,1 *M*), $CH_2{=}CHCl$ (0,1 *M*) или $CH_2{=}CHCH_2OH$ (0,1 *M*) помещались в стеклянную трубку объемом 80 *см*³, из которой продувкой H_2 или N_2 вытеснялся воздух. Трубка запаивалась и освещалась ртутной лампой высокого давления, мощностью 200 *вт* через светофильтр — 5%-ный р-р $CuSO_4$. В продуктах р-ции идентифицированы: $CH_3S(CH_2)_2OCCH_3$ (I) (т-ра кипения при 21 *мм* рт. ст. 79—80°, $n_D^{30} = 1,4583$, $d_{30}^{30} = 1,0545$); $CH_3S(CH_2)_2OCCH_3 \cdot HgCl_2$ (т. пл. 94—95°); $CH_3S(CH_2)_2Cl$ или $CH_3S(CH_2)_3OH$, образующиеся с выходом > 95%. Р-ция заканчивается за время от одного до нескольких часов. В атмосфере O_2 р-ция протекает значительно быстрее, чем в N_2. Присутствие $Hg(SCH_3)_2$ заметно ускоряет присоединение в атмосфере N_2, однако в атмосфере O_2 в условиях быстрой р-ции $Hg(SCH_3)_2$ почти не влияет на скорость превращения. После гидролиза I в 1 н NaOH образуется $CH_3S(CH_2)_2OH$ (т-ра кипения при 29 *мм* рт. ст. 78—79°), что подтверждает структуру I. И. Ш.

9417. **Механизм кислотной диссоциации. Протолитическая реакция возбужденного β-нафтола. Веллер** (Der Reaktionsmechanismus der Säuredissoziation am Beispiel der protolytischen Reaktion des angeregten β-Naphthols. Weller Albert), Z. phys. Chem., 1955, **3**, № 3—4, 238—254 (нем.)

Для протолитической р-ции возбужденного светом β-нафтола в воде $ROH^* + H_2O \rightleftarrows RO^{-*} + H_3O^+$ методом измерения относительного выхода флуоресценции определены константы скорости прямой k_1 и обратной k_2 р-ций и константа равновесия K в зависимости от т-ры (интервал 15—45°). Величина pK проходит через минимум при 44°. Из температурной зависимости K получены $\Delta H_{298°} = 600$ *кал/моль*, $\Delta S_{288°} = 12$ энтр. ед. и $\Delta C_p = -32$ *кал/град*. Константы скорости ($k_1 = 4{,}10 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$; $k_2 = 5{,}08 \cdot 10^{10}$ *л/моль сек* при 25°) нелинейно зависят от $1/T$. Обратная р-ция протекает более медленно, чем это определяется диффузией ионов. Предлагается схема р-ции через комплекс, которая позволяет объяснить механизм прямой и обратной р-ций. См. также Z. Elektrochem. 1952, 56, 662. Л. Ч.

9418. **Тушение и изменение длительности свечения при сенсибилизованной фосфоресценции ароматических соединений. Ермолаев В. Л.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 5, 925—928

Исследован механизм сенсибилизованной фосфоресценции ароматич. соединений, обнаруженной ранее (Теренин А. Н., Ермолаев В. Л., Докл. АН СССР, 1952, **85**, 547) и связанной с безизлучательным переносом энергии электронного возбуждения от молекулы, находящейся на фосфоресцентном уровне, к невозбужденным молекулам с переводом их на фосфоресцентный (триплетный) уровень. Явление изучено на ряде новых объектов. Установлено, что при наличии переноса сокращается длительность фосфоресцентного состояния донора. Исследована зависимость длительности и интенсивности свечения донора от конц-ии акцептора. Явление объясняется квантовомеханич. резонансным взаимодействием между молекулами и может быть рассмотрено в рамках представлений, развитых Вавиловым в его теории миграции энергии в конц. р-рах красителей. В. Е.

9419. **Фотохимическая реакция процесса светокопировки. I, II, III, IV. Мукаибо, Цудзимура** (青寫眞の光化學的研究· 第1報· 第2報·第3報·第4報·向坊隆，辻村重男)，工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 2, 71—72; № 3, 144—145; № 4, 224—225; № 5, 307—309 (япон.)

Сообщение I. Проводились измерения поглощения света с целью изучения изменений, возникающих при облучении $K_3Fe(CN)_6$ (I), $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3$ (II) и их смеси (8 : 15). Реагенты наносились на целлофан, высушивались и освещались ртутной лампой. После экспозиции I и смеси I-II, поглощение в УФ-области значительно убывает. Обсуждается механизм фотохим. р-ций процесса светокопировки.

Сообщение II. Смесь (I-II) и II осаждались на целлофановых пленках, которые наклеивались на внутреннюю стенку закрытого стеклянного сосуда, охлажденного до —70°. Образцы освещались светом ртутной лампы; интенсивность света, поглощенного образцом, измерялась фотоэлементом, перед которым ставились соответствующие светофильтры. Пропускание I и (I-II) в ближнем УФ-свете возрастало при увеличении длительности освещения, однако значительно

медленнее, чем при комнатной т-ре. Изменение во времени поглощения красного света образцом смеси **I-II** изображается кривой с насыщением, в то время как при комнатной т-ре при средней продолжительности освещения на соответствующей кривой наблюдается острый максимум. Это показывает, что механизм существенно изменяется при переходе от низкой т-ры к комнатной.

Сообщение III. Для объяснения хим. р-ции, происходящей при экспозиции синьки, выдвинута гипотеза, по которой ион $Fe(C_2O_4)_3^-$ под действием света вступает в две р-ции, образуя: синюю Тэрнбалла через Fe^{2+} и берлинскую лазурь. Дальнейшее освещение приводит к превращению этих соединений в бесцветное соединение неизвестного состава. С помощью этой гипотезы объяснены отклонения от нормального протекания процесса, возникающие при избыточной экспозиции, а также явления выцветания синьки при сильном освещении. В работе количественно рассмотрены некоторые результаты, изложенные в предыдущих статьях.

Сообщение IV. В приборе типа Гюри измерялась магнитная восприимчивость **II**, смеси **I-II** и $K_2Cr_2O_7$ с целью выяснения изменений, происходящих с солями Fe при их освещении. Образцы для измерений смешивались с желатиновым гелем, наносились тонким слоем на стенки тонкой стеклянной трубки и высушивались. Авторы считают, что эксперим. данные по магнитной восприимчивости не противоречат ни гипотезе, по которой Fe^{2+} в случае **II** и **I-II** и Cr^{3+} в случае $K_2Cr_2O_7$ образуются под действием света, ни предложенному механизму фотохим. р-ций процесса светокопировки на синьку.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8096; № 16, 9243, № 18, 10467 Katsuya Inouye.

9420. Применение трехцветной колориметрии к исследованию флуоресценции. В и е р о ш а н у (Aplicaţii ale colorimetriei tricromatice la analiza fluorescentă. V i e r o ş a n u I u l i u), Studii şi cercetări fiz., 1954, **5**, № 1—2, 135—139 (рум.; резюме русс., франц.)

Проведены предварительные опыты по измерению интенсивности флуоресценции р-ров флуоресценна, хинина и родамина, а также их бинарных и тройных смесей, в зависимости от конц-ии, при помощи трехцветного колориметра Арическу — Григоровича. Д. С.

9421. Тушение флуоресценции антрацена, 9-фенилантрацена и 9,10-дифенилантрацена в газовой фазе. С т и в е н с (The fluorescence quenching of anthracene, 9-phenylanthracene and 9 : 10=diphenyl anthracene in the vapour phase. S t e v e n s B.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 5, 610—619 (англ.)

Исследовано тушение флуоресценции паров антрацена (**I**), 9-фенилантрацена (**II**) и 9,10-дифенилантрацена (**III**) посторонними газами при возбуждении линиями Hg 3660 Å при 300° и при различных собственных упругостях паров. Измерены значения квантового выхода флуоресценции паров, равные вне области самотушения для **I** и **III** соответственно 1,0 и 0,8. Для **I** и **III** установлено сильное самотушение флуоресценции, характеризуемое такой же эффективностью, как и тушение этих в-в, а также **II** парамагнитными газами O_2 и NO. Добавление SO_2 приводит к термич. р-ции; H_2, N_2, C_2H_4, Ar, $CHCl_3$ и CCl_4 не оказывают влияния на интенсивность флуоресценции. Рассмотрена кинетич. схема процессов, протекающих после возбуждения молекул. Показано, что тушение O_2 и NO, а также самотушение происходят, повидимому, при каждом столкновении. Вычислены значения длительности возбужденного состояния исследованных молекул, удовлетворительно согласующиеся между собой и с данными для р-ров и кристаллов. Высказано предположение, что тушение флуоресценции связано с переходом возбужденной молекулы в триплетное состояние вследствие спин-орбитального взаимодействия при возмущении в процессе столкновения. Б. Н.

9422. Фосфоры, состоящие из растворов красителей в желатине. 1. Тушение фосфоресценции связанной водой в фосфорах, состоящих из растворов красителей в желатине. И в а к и (色素ゼラチン燐光體の研究. 第1報. 色素ゼラチン燐光體に於ける結合水による燐光の消光について. 岩城良次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 6, 503—506 (япон.)

Фосфоры из р-ров красителей в желатине, приготовленные путем высушивания образцов на воздухе, содержали различные кол-ва связанной воды, которая способна тушить фосфоресценцию. Вследствие этого результаты оказались плохо воспроизводимыми.

Chem. Abstrs 1954, 48, № 2, 452. M. Kubo.

9423. Сенсибилизация и подавление окислительно-восстановительных реакций при радиолизе. П р о с к у р н и н М. А., О р е х о в В. Д., Б а р е л к о Е. В., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955. Заседания Отд. хим. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 41—63 (резюме англ.)

Исходя из предположения об участии возбужденных молекул р-рителя в радиолитич. окислительно-восстановительных р-циях, рассмотрен вопрос о факторах, определяющих эффективность сопряженных окислительно-восстановительных р-ций при радиолизе водн. р-ров нитратов (**I**), Fe^{2+}, метиленового голубого (**II**) и некоторых ароматич. соединений. Показано, что при облучении р-ров **I** выход нитрита (**III**) в начальной стадии процесса составляет ~2 молекулы на 100 *эв* и не зависит от pH среды. При большей глубине р-ции выход **III** снижается за счет окисления **III** до **I** радикалами OH; скорость этой р-ции уменьшается при увеличении pH. Введение в систему акцепторов радикалов OH (глюкоза) подавляет р-цию окисления **III**; выход **III** в этом случае достигает 6,7 молекулы на 100 *эв*, что соответствует участию в р-ции 13,5 атома H. Повышение т-ры системы выше 35° также приводит к повышению выхода **III**, что, по мнению авторов, объясняется протеканием процесса по другому механизму с участием как атомов H, так и OH, образующихся за счет распада ионизированных и возбужденных молекул воды. Наблюдающееся в ряде случаев увеличение выхода Fe^{3+} при облучении водн. р-ров Fe^{2+} в присутствии воздуха может быть объяснено, по мнению авторов, вовлечением в р-цию возбужденных молекул воды. Показано, что при увеличении кислотности среды и конц-ии Fe могут быть достигнуты более высокие, чем обычно, выходы окисления Fe^{2+} (вплоть до 60 молекул Fe^{3+} на 100 *эв*), причем величина выхода не зависит ни от природы использованной к-ты (H_2SO_4, H_3PO_4, HCl), ни от давления O_2. Высказано предположение, что при повышенной кислотности системы атом H возбужденной молекулы воды может вступать в р-цию с O_2 и Fe^{2+} с образованием радикала HO_2, реагирующего в дальнейшем с Fe^{2+}. Таким образом, общее кол-во вовлеченных в р-цию ионизированных и возбужденных молекул воды достигает 16 на 100 *эв* поглощенной энергии. При облучении водн. р-ров **II** в присутствии акцепторов атомов H (напр. Fe^{3+}) происходит необратимое обесцвечивание (окисление) красителя радикалами OH; в присутствии же акцепторов OH (глицерин, глюкоза) окисление красителя не имеет места. Выходы обеих р-ций, окисления и восстановления, при их раздельном протекании равны 1,6 молекулы на 100 *эв*, что близко к пределу, выводимому из расчета кол-ва радикалов, возникающих при ионизации. При радиолизе водн. р-ров бензола

наибольший выход фенола был достигнут при проведении совместной р-ции окисления бензола и соли Fe^{2+}. В этом случае окисление протекает, по мнению авторов, по следующей схеме: 1) $C_6H_6 + H_2O + O_2 \rightarrow C_6H_6 + OH + H_2O \rightarrow C_6H_5 + H_2O + HO_2$; 2) $HO_2 + Fe^{2+} + H^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6OH + Fe^{3+} + H_2O$. В слабокислой среде в присутствии ионов Fe^{2+} выход фенола равен 6 молекулам на 100 *эв*. При облучении безводн. бензилового спирта выход р-ции окисления достигает сотен молекул на 100 *эв*, что, возможно, связано с протеканием цепных р-ций; в пользу этого предположения свидетельствует, по мнению авторов, и значительный послерадиационный эффект. Характер сопряженной р-ции имеет, повидимому, и р-ция связывания молекулярного N_2 в присутствии O_2 при радиолизе водн. р-ров щелочей. Связывание азота, возможно, происходит при взаимодействии возбужденного радикала OH с молекулой N_2 при одновременном действии атомарного H или радикала HO_2: $OH^* + N - N + HO_2 \rightarrow NOH + HNO_2$. А. П.

9424. Сенсибилизация и подавление окислительно-восстановительных реакций при радиолизе. Проскурнин М. А., Орехов В. Д., Барелко Е. В., Успехи химии, 1955, **24**, № 5, 584—597

См. реф. 9423.

См. также: Фотохимия 9374, 10002. Радиац. химия 10010. Др. вопр. 9251, 9252, 9344

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

9425. Вириальные коэффициенты смесей бензол-циклогексан и теории жидких растворов. Валбрук (Virial coefficients of benzene-cyclohexane mixtures, and theories of liquid solutions. Waelbroeck F. G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 4, 749—750 (англ.)

Измерены значения 2-го вириального коэфф. C_6H_6 (B_{11}) и CH_6H_{12} (B_{22}) и их смеси (B_{12}) в интервале 42—75°C. Имеет место закон соответственных состояний: если откладывать проведенный коэфф. $B^*_{ij} = B_{ij}/V^{кр}_{ij}$ как функцию приведенной т-ры $T^*_{ij} = T/T^{кр}_{ij}$, то все три кривые совпадают; при этом $T^{кр}_{12} = (T^{кр}_{11} \cdot T^{кр}_{22})^{1/2}$, $V^{кр}_{12} = [(V^{кр}_{11})^{1/3} + (V^{кр}_{22})^{1/3}]^3/8$. Последние соотношения вытекают из предположения, что $T^{кр}_{ij} = k\varepsilon_{ij}$, $V^{кр}_{ij} = k'(r_{ij})^3$, где k и k' — общие для всех в-в константы, ε_{ij} и r_{ij} — межмолекулярные энергия и расстояние молекул i и j, причем $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22})^{1/2}$, $r_{12} = (r_{11} + r_{12})/2$. Полученные результаты указывают на отсутствие отклонений 1-го порядка, которые, как показано (Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 247), не зависят от структуры р-ра, от законов идеальных растворов; избыточные свойства смеси должны быть отнесены за счет зависящих от структуры членов 2-го или высших порядков в разложении свободной энергии. В. У.

9426. Статистическая термодинамика ассоциированных растворов. Баркер, Смит (Statistical thermodynamics of associated solutions. Barker J. A., Smith F.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 3, 375—380 (англ.)

Ранее была разработана теория ассоциированных р-ров для р-ров спиртов в неполярных р-рителях, удовлетворительно согласующаяся с опытом (РЖХим, 1954, 33916; 1955, 25843, 25848). С целью выяснения границ применимости теории и возможностей ее обобщения вычислены термодинамич. величины р-ров хлороформ-бензол (I), ацетон-хлороформ (II), этанол-хлороформ (III), этанол-ацетон (IV), этанол-эфир (V). Показано, что для I и II теория также хорошо согласуется с опытом. Для остальных систем теорию необходимо обобщить введением допущения о зависимости свободной энергии взаимодействия от т-ры, что связано, повидимому, с изменением колебательных частот молекул. Вычисленные на основании обобщенной теории термодинамич. величины для р-ров III, IV и V дают значительно лучшее соответствие с опытом. Однако теория не дает удовлетворительного результата для водн. р-ров неэлектролитов. Б. С.

9427. Применение уравнения Пуассона — Больцмана к неодинаковым заряженным частицам. Бирман (An application of the Poisson — Boltzmann equation to nonidentical, charged particles. Bierman Arthur), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1955, **41**, № 4, 245—250 (англ.)

Рассмотрена возможность применения основных положений теории Фервея — Овербика (Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G. Theory of the stability of lyophobic colloids. New York, Elsevier Publishing Co., Inc., 1948) взаимодействия больших одинаковых заряженных частиц, помещенных в электролитич. среде, для случая взаимодействия неодинаковых заряженных частиц. При этом показана недостаточность теории Фервея — Овербика для рассматриваемого случая. Автором развита более универсальная теория, которая для случая одинаковых заряженных частиц приводит к выражениям для сил, аналогичным выражениям в теории Фервея — Овербика, и в то же время приводит к приемлемым выражениям для сил и плотности зарядов между двумя неодинаковыми заряженными частицами. Теория автора предсказывает существование короткодействующих сил притяжения (в особых условиях) между двумя положительно заряженными частицами. Предложено объяснение происхождения этих сил притяжения. Н. Х.

9428. Математическое выражение законов Рауля. Дусе (Les lois de Raoult en mathématiques supérieures. Doucet Y.), Bull. Union physiciens, 1955, **49**, № 422, 347—355 (франц.)

Очерк, посвященный формулировкам зависимости упругости пара от молярного состава р-ров (идеальных и неидеальных) и криометрии этих р-ров, включая электролиты. В. А.

9429. Замечания к термодинамике растворов газов и твердых веществ в жидкостях. Маузер, Кортюм (Bemerkungen zur Thermodynamik der Lösungen von Gasen und festen Stoffen in Flüssigkeiten. Mauser Heinz, Kortüm Gustav), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 1, 42—47 (нем.)

Предложен новый метод расчета термодинамич. величин твердых и газообразных в-в, растворенных в жидкости. Основным недостатком современной термодинамики р-ров авторы считают применение нереализуемых, идеализированных стандартных состояний, т. е. бесконечно разб. р-ров с $x_i = 1$ (x_i — молярная доля растворенного в-ва в р-ре). Проведен строгий термодинамич. анализ понятия «идеальный раствор». Показана приближенность лежащего в основе этого определения соотношения: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i$ (1), связывающего хим. потенциал растворенного в-ва μ_i с x_i. Авторы указывают на ошибочность или нестрогость выводов, полученных для идеальных р-ров при помощи ур-ния (1), в том числе распространенных утверждений о независимости парц. молярных энтальпий и объемов растворенного в-ва от его конц-ии в разб. р-рах и др. В основе метода авторов лежит применение в качестве стандартного состояния реаль-

ной фазы — твердого или газообразного в-ва, находящегося в равновесии с насыщ. р-ром, для которого принимается $a_{is} = f_{is}x_{is} = 1$ и $f_{is} = 1/x_{is}$, где a_{is}, f_{is}, x_{is} — соответственно активность, коэфф. активности, молярная доля растворенного в-ва в насыщ. р-ре. Показано, что при использовании стандартных состояний, предложенных авторами, опытное определение коэфф. активности и стандартных величин становится более надежным. Применение нового метода иллюстрировано на примерах обоснования закона распределения Нернста, вывода зависимостей растворимости от т-ры и от давления и ур-ния для р-ров со смешанным р-рителем. Для расчета активностей и хим. потенциалов растворенных в-в предложено 2 метода, отличающихся различной степенью приближения и называемых авторами «первым и вторым приближением». В этих методах используются опытные данные по растворимости и некоторые термохим. величины. По «первому приближению» активность растворенного в-ва в бинарных р-рах a_2 вычисляется при помощи ур-ния: $a_2 = x_2/x_{2s}$, а по «второму приближению» a_2 вычисляется при помощи ур-ния: $a_2 = (x_2/x_{2s}) \exp \{A(1 - x_2)^2 - (1 - x_{2s})^2\}$, где $A = (1 - x_{2s})^2 \ln (x_{2s}^i/x_{2s})$, где x_{2s}^i — идеальная растворимость (понятие, вводимое авторами), определяемая из ур-ния $x_{2s}^i = p_{2s}/p_{2z}$ (p_{2s} и p_{2z} — парц. давления паров растворенного в-ва соответственно над насыщ. р-ром и над переохлажд. расплавом данного в-ва). При помощи нового метода дано обоснование ф-лы Димрота (Dimroth O., Liebigs Ann. Chem., 1910, **377**, 127; 1913, **399**, 91; 1924, **438**, 58) для константы равновесия хим. р-ций в р-ре. В первом и втором приближении рассчитано распределение иода между водой и сероуглеродом и сопоставлено с опытными данными авторов для 25°. Опытные данные хорошо согласуются с рассчитанными по второму приближению. Н. Х.

9430. О новой теории расчета сольватации ионов. А з з а м (Über eine neue Theorie zur Berechnung der Ionensolvatation. A z z a m A. M.), Z. Elektrochem., 1954, 58, № 10, 889—899 (нем.)

Рассмотрены факторы, определяющие сольватацию ионов, а также современные представления о структуре сольватированных ионов. Для сольватов отрицательно заряженных ионов обосновано новое представление о характере ориентации ион-диполь. Выведены ур-ния распределения молекул р-рителя вокруг ионов. Энергия взаимодействия частиц внутри гидратной оболочки иона рассматривается как сумма энергий следующих эффектов: притяжения иона и молекул воды, взаимодействия молекул-диполей, находящихся как в одном сольватном слое, так и в разных слоях, отталкивания иона и молекулы воды, взаимодействия иона и наведенного диполя воды. В расчете использованы данные об изменении диэлектрич. постоянной в окрестностях ионов (Webb T. J., Proc Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1926, **12**, 524; J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 2589). Путем применения особых приближенных методов рассчитаны для некоторых ионов числа молекул воды n, составляющих прочную гидратную оболочку (первичная гидратация). Величины n равны H_3O^+ 2,9; Li^+ 6; Na^+ 4,5; K^+ 2,9; Rb^+ 2,3; Cs^+ 0; F^- 4,7; Cl^- 2,9; Br^- 2,4; J^- 0. Расчеты автора показали, что первичная гидратация наблюдается для катионов, имеющих радиусы $< 1{,}7$ А, и для анионов, имеющих радиусы $< 2{,}1$ А. Во всех случаях первичная гидратация, характеризующаяся условием $W > kT$ (W — потенциальная энергия молекулы воды), наблюдается только для первого гидратного слоя молекул воды. См. также Ж. физ. химии, 1952, 26, № 12, 1736; РЖХим, 1953, 1500. Н. Х.

9431. Учет многократных взаимодействий ионов в теории концентрированных растворов сильных электролитов. М и р ц х у л а в а И. А., Тр. Ин-та физики АН ГрузССР, 1954, 2, 9—78

Теория р-ров сильных электролитов Дебая—Гюккеля обобщена на случай многократных взаимодействий ионов. Получена в общем виде функция распределения, которая в случае равновесия электролита и при отсутствии внешнего электрич. поля принимает вид: $W_{ij}^* \approx W_{ij} / (1 - \varphi_{ij})$ (1), где W_{ij} — дебаевская функция распределения ионов, учитывающая лишь бинарное взаимодействие, $\varphi_{ij} = 2n \int [ch(z\varepsilon\psi_{ij}^2 / kT) - 1]\, dV_R$ (2), причем z — валентность иона, ε — заряд электрона, $\psi_{ij}^R = \psi_i^R + \psi_j^R$, где ψ_i^R — дебаевский экранированный потенциал иона сорта i в точке R. С помощью W_{ij} определяется потенциал в точке нахождения самого иона: $\psi_i^*(xx) = \psi_i(xx) + [kT / z_i\varepsilon] \ln \{1 / [1 - \varphi_{+-}(xx)]\}$. Приведены таблицы приближенных значений интеграла (2) для разных x (т. е. для разных конц-ий). Результаты показывают, что бинарными взаимодействиями можно ограничиться лишь при условии $z^2\varepsilon^2\varkappa / DkT \ll 1$. Это неравенство выражает условие Крамерса. Получены ф-лы для изменения диэлектрич. постоянной р-ра и коэфф. электропроводности от конц-ии и частоты внешнего поля, в которые в качестве неизвестного параметра входит поперечник иона. Последний определяется путем сопоставления теоретически вычисленных значений коэфф. активностей с эксперим. значениями. На основе найденных таким путем значений поперечников ионов автором составлены для ряда электролитов таблицы значений осмотич. коэфф., теплоты разбавления, коэфф. электропроводности и изменения диэлектрич. постоянной р-ра при высоких конц-иях. Результаты хорошо согласуются с опытом для многих одно- и двухвалентных электролитов. Р. Ш.

9432. Зависимость коэффициента электропроводности и диэлектрической постоянной от частоты внешнего поля и от концентрации электролита. IV (Случай симметрического электролита). М и р ц х у л а в а И. А., Ж. физ. химии, 1953, № 6, 840—850

См. также реф 9431. Часть III см. Ж. физ. химии, 1952, 26, № 6, 796. В. Ш.

9433. Аномальные подвижности ионов H^+ и OH^- в воде. М и р ц х у л а в а И. А., Тр. Ин-та физики АН ГрузССР, 1953, 1, 9—17

Проведен расчет аномальных подвижностей ионов H^+ и OH^-. При этом рассматривается хаотич. распределение молекул воды и определяется число таких столкновений (сближений) молекул с данной молекулой (с которой связан ион H^+ или OH^-), при которых кинетич. энергия превышает энергию активации переноса протона H^+ (или OH^-). При таких сближениях протон переходит от одной молекулы воды к другой. Исходя из этой картины движения протонов, найдено выражение для подвижностей ионов H^+ и OH^-: $U = A\{[E_0 / (kT)^{3/2}] + [1 / (kT)^{1/2}]\} \exp[-E_0 / kT]$ (1), где $E_0 = E_0^+$ для протона H^+ и $E_0 = E_0^-$ — для OH^-. Коэф. A зависит лишь от известных параметров. С помощью ф-лы (1) получено выражение для электропроводности чистой воды. Сопоставляя теоретич. значение электропроводности чистой воды с эксперим. данными для разных т-р, автор находит $E_0^+ = 0{,}14 eV$ и $E_0^- = 0{,}155 eV$, что хорошо согласуется со значениями этих величин, найденными другими методами. Подстановка значений E_0^+ и E_0^- в ф-ле (1) дает U для H^+ и OH^-, равные соответственно $29{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $17 \cdot 10^{-4}$ *см² сек⁻¹ в⁻¹*; эти зна-

чения хорошо согласуются с эксперим. ($32.5 \cdot 10^{-4}$ и $18,5 \cdot 10^{-4}$ *см² сек⁻¹ в⁻¹*). Р. Ш.

9434. Изменение рK'_a некоторых типических соединений с изменением состава растворителя. Ванденбелт, Сперлок, Гиффелс, Иш (Change in pK^1_a of representative compounds with solvent composition. Vandenbelt J. M., Spurlock Carola H., Giffels Marian, Eash Marjorie W.), Science, 1955, **121**, № 3148, 646—647 (англ.)

С помощью потенциометрич. титрования измерена кажущаяся константа диссоциации рK'_a анилина, бензойной к-ты, фенола, *n*-аминобензойной к-ты, *n*-гидроксибензойной к-ты, *dl*-аланина, *l*-глутаминовой к-ты, *l*(+)-лизина в смесях метилового, этилового спиртов, диметилформамида (**I**) и диметилацетамида (**II**) с водой. Найдено, что диссоциация кислотных групп (карбоксильных или фенольных) уменьшается при добавлении органич. р-рителя, причем увеличение рK'_a более заметно при добавлении **I** и **II**, оказывающих одинаковое действие. Диссоциация аминогруппы сравнительно мало изменяется при добавлении органич. р-рителя. А. Г.

9435. Изменение объемов при ионизации слабых электролитов. Хейман, Лим (The volume change on ionisation of weak electrolytes. Hamann S. D., Lim S. C.), Austral. J. Chem., 1954, **7**, № 4, 329—334 (англ.)

С целью исследования зависимости ионизации электролитов от давления определены парц. молярные объемы ряда сильных и слабых электролитов в воде, метаноле, этаноле и уксусной к-те при 25°. Изменение объема при ионизации измеряется разностью парц. молярных объемов электролита в неионизованном и ионизованном состоянии $\Delta\overline{V}^0 = \overline{V}^0_{\text{неион}} - \overline{V}^0_{\text{ион}}$. Величина $\Delta\overline{V}^0_{\text{ион}}$ слабых электролитов находилась косвенным путем из парц. молярных объемов хорошо диссоциирующих соединений, включающих ионы данного слабого электролита, напр.: $\overline{V}^0_{\text{H}^+\text{A}^-} = \overline{V}^0_{\text{H}^+\text{Cl}^-} + \overline{V}^0_{\text{Na}^+\text{A}^-} - \overline{V}^0_{\text{Na}^+\text{Cl}^-}$. $\overline{V}^0_{\text{неион}}$ находился непосредственно из плотности р-ров слабого электролита с поправкой на кол-во, ионизованное в этом р-ре. Из опыта находился кажущийся молярный объем φ растворенного в-ва, $\overline{V}^0_{\text{неион}}$ находился экстраполяцией нескольких значений φ к c=0. Плотности определялись для 3—4 конц-ий каждого электролита между 0,1 и 1 *мл* при помощи пикнометра Шпренгеля—Перкина с точностью до $\pm 0{,}00005$ *г см⁻³* при $25 \pm 0{,}01°$. Для исследования применялись тщательно очищенные в-ва. Результаты измерений показывают, что $\Delta\overline{V}^0$ для всех изученных оснований гидроокиси аммония, метил-, диметил- и триметиламмония, анилиния, пиридиния и пиперидиния мало зависит от их строения. Крайние значения $\Delta\overline{V}^0$ составляли от —24 (для гидроокиси аммония) до —30 *см³/моль* (для гидроокиси пиперидиния). Для кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, угольная, фенол, фосфорная и вода) $\Delta\overline{V}^0$ сильно меняется со строением: от —8 *см³/моль* для муравьиной к-ты до —29 *см³/моль* для угольной (первая ступень ионизации), причем нельзя дать простого объяснения этим изменениям. Отмечается очень большое изменение $\Delta\overline{V}^0$ при переходе от одного р-рителя к другому. Сильное уменьшение $\Delta\overline{V}^0$ при переходе от воды к метанолу связано с меньшими эффективными объемами ионов в этом р-рителе по сравнению с водой. Р-ритель в непосредственном соседстве с ионом подвергается сжатию и можно ожидать, что увеличение объема, вызванное ионизацией электролита в данной жидкости, будет обратно пропорционально ее сжимаемости. Сопоставлены сжимаемости при атм. давлении и комнатной т-ре ряда р-рителей (индекс *S*) и разности $(\overline{V}^0_{\text{ион}})_S - (\overline{V}^0_{\text{ион}})_{H_2O}$. Зависимость между $(\overline{V}^0_{\text{ион}})_S - (\overline{V}^0_{\text{ион}})_{H_2O}$ и сжимаемостью изображается графически весьма точно прямой линией. В. М.

9436. Осциллографический метод изучения свойств раствора при помощи радиочастот. Фишер, Фишер (An oscillographic method for the study of solution behavior at radio frequencies. Fischer Robert B., Fisher Dale J.), Proc. Indiana Acad. Sci., 1952 (1953), **62**, 160—165 (англ.)

Для одновременного определения диэлектрич. постоянной и проводимости р-ра последовательно соединенные электролизер и чистое сопротивление (98 *ом*), питающиеся от переоборудованного передатчика ВС-457 А током 4,5 *Мгц*, минующим усилители, присоединены к пластинам осциллографа Дюмонт 274. Размеры фигуры Лиссажу (*A* — половина заключенного в эллипсе отрезка вертикальной оси, e_1 и e_2 — максим. горизонтальные и вертикальные отклонения) служат для определения эквивалентных электролизеру емкости *C* и сопротивления *r*: $C = A/e_1R\omega$, $r = (e_1/e_2)\,R/\sqrt{1-(A/e_2)^2}$, где ω = частотах $2/\pi$. Для непогруженных электродов в эквивалентной цепи к *C* и *r* последовательно присоединяется добавочная емкость. Я. Г.

9437. Диэлектрическая постоянная водных ионных растворов. Литл (The dielectric constant of aqueous ionic solutions. Little V. I.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68**, № 6, 357—365 (англ.)

Дана приближенная теория диэлектрич. проницаемости ε водн. ионных р-ров при низких частотах. Предполагается, что молекулы воды образуют вокруг ионов радиально ориентированные сферич. оболочки, внутри области упорядочения вокруг иона $\varepsilon = 1$, ионы при увеличении конц-ии образуют ионные пары. Первые три сферич. оболочки содержат, соответственно, 4, 12 и 27 молекул воды. Зависимость ε от конц-ии *C* соли (в *г-моль/л*) имеет вид: $\varepsilon - \varepsilon_0 = 34 \cdot 10^3 C^2\,(370 + 6n_4)C$ (1), где ε_0 — диэлектрич. проницаемость чистой воды, n_4 — число упорядоченных молекул в 4-й сферич. оболочке молекул воды, окружающих ион; n_4 играет роль эмпирич. параметра. Первый член в правой части (1) обусловлен образованием ионных паров, второй член — влиянием сферич. упорядочения молекул воды вокруг ионов. Ур-ние (1) качественно согласуется с опытом. На основе развитых теоретич. представлений рассмотрены имеющиеся эксперим. результаты (Pechhold. R., Ann. Physik, 1927, **83**, 427; Milicka O., Slama A., Ann. Physik, 1931, **8**, 663). М. Ш.

9438. Растворители с высокой диэлектрической постоянной. II. Растворы щелочногалоидных солей в N-метилацетамиде при 30—60°. Досон, Серс, Грейвс (Solvents having high dielectric constants. II. Solutions of alkali halides in N-methylacetamide from 30 to 60°. Dawson Lyle R., Sears Paul G., Graves Richard H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1986—1989 (англ.)

В дополнение к предыдущей работе (часть I, РЖХим, 1955, 31312) измерены эквивалентная электропроводность λ, плотность и вязкость η р-ров хлорида лития, хлоридов, бромидов и иодидов калия и натрия в N-метилацетамиде для конц-ий *C* от $5 \cdot 10^{-4}$ до 1 или 2 *M* при т-рах 30—60°. Кривые λ, $\sqrt{C}$ этих р-ров подчиняются предельному закону Онзагера до $C = 0{,}01$ *M* или выше. Произведение $\lambda\sqrt{\eta_r}$ (η_r — относительная вязкость) линейно зависит от $\sqrt{C}$ вплоть до $C = 0{,}3$ *M* и выше. В случае исследованных р-ров закон Кольрауша о независимости движений ионов выполняется. А. Г.

9439. Влияние концентрации на аномальную дисперсию и абсорбцию раствора. Иманов Л. М., Докл. АН АзССР, 1954, **10**, № 12, 835—841 (резюме азерб.)

Получены ф-лы для теоретич. расчета аномальной дисперсии и абсорбции радиоволн р-рами полярных жидкостей в неполярных. При этом автор применяет ур-ние Дебая для уд. поляризации разб. р-ров в статич. поле к конц. р-рам в переменных полях. Обсуждены физ. следствия, вытекающие из ф-л. М. Ш.

9440. Магнитная восприимчивость жидких смесей озон-кислород. Браун, Херш, Берджер (Magnetic susceptibility of liquid ozone-oxygen mixtures. Brown Callaway, Hersh Charles K., Berger Abraham W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 1, 103—108 (англ.)

Магнитная восприимчивость χ жидких смесей озон-кислород измерялась по методу Квинке. Использовалось соотношение $h/h_0 = (\chi_s/\chi_0)\,w$, (1), в котором величины h_0, χ_0 относятся к чистому жидкому кислороду, а χ_s — к кислороду, находящемуся в смеси с озоном; w — весовое процентное содержание O_2 в смеси. С (1) сравнивалась эксперим. зависимость $h/h_0 = f(w)$, полученная для т-р 90° и 78°К. При 78°К эта зависимость линейна до 9,2% O_2, причем $\chi_s/\chi_0 = 1{,}42$. При 90°К выше $\sim$10% O_2 появляется отклонение от линейности: $\chi_s/\chi_0 = 1{,}3$ для малых w и 1,13 для 27,6% O_2. При больших w ($\sim$90% O_2) χ_s/χ_0 уже близко к единице (1,02). По точкам разрыва непрерывности эксперим. зависимости $h/h_0 = f(w)$ установлены границы двухфазной жидкой области: для 78°К — 9,2% и 91% O_2, для 90°К — 27,6% и 70,2% O_2, причем полученные для 90°К результаты согласуются с полученными ранее (Riesenfeld F. H., Schwab G. M., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1922, 55, 2088), а для 78°К не согласуются (РЖХим, 1955, 15941). Приведено также подробное описание метода изготовления жидких смесей O_2-O_3, находящихся в равновесии с паром, который основан на пропускании газообразного кислорода через жидкий озон. Н. П.

9441. Скорости ультразвука и адиабатические сжимаемости смесей одноатомных и многоатомных спиртов. Дануссо (Velocità ultrasonora e compressibilità adiabatica di miscele di alcoli e polialcoli. Danusso Ferdinando), Atti Accad. naz. Lincei. Rend., Cl. sci. fis., mat. e natur, 1954 (1955), **17**, № 6, 370—375 (итал.)

Измерены скорости звука и плотности для смесей глицерина с метиловым, *н*- и *изо*-пропиловым, *н*- и *изо*-бутиловым спиртами, циклогексанолом, гликолем и водой. Определены отклонения наблюдаемых значений скорости звука, молекулярного объема и молекулярной адиабатич. сжимаемости от величин, рассчитанных в предположении идеальности изучаемых смесей. В общем отклонения от идеальности в изученных смесях больше, чем в аналогичных смесях, образованных заменой глицерина на гликоль. Полученные данные о скоростях звука, плотностях и адиабатич. сжимаемостях табулированы. Б. К.

9442. Скорость ультразвука и адиабатическая сжимаемость смесей углеводородов, один из компонентов которых имеет разветвленную структуру. Данусco. (Velocità ultrasonora e compressibilità adiabatica di miscele di idrocarburi con un componente a struttura ramificata. Danusso Ferdinando), Atti Accad. naz. Lincei. Rend., Cl. sci. fis., mat. e natur., 1954, **17**, № 3-4, 109—113 (итал.)

Приведены эксперим. данные о скоростях звука U и плотностях ρ смесей изооктана с *н*-гептаном (I), цетаном (II), циклогексаном (III), декалином (IV) и бензолом (V) с различной конц-ией компонентов. Вычислены молекулярные объемы V и коэфф. адиабатич. сжимаемости B в тех же смесях. Определены процентные отклонения наблюдаемых величин ΔU, ΔV и ΔB от рассчитанных в предположении, что изученные смеси являются идеальными. В смесях II, III, IV, V, так же как в изученных ранее смесях *н*-гептан-цетан (VI), *н*-гептан-декалин (VII), *н*-гептан-циклогексан (VIII) и *н*-гептан-бензол (IX), отклонения ΔU положительны; отклонения ΔB отрицательны (исключение IX, для которого отклонение равно нулю); отклонения ΔV отрицательны для смесей II, VI, III, VIII, положительны для смесей VII, IX, V и равны нулю для IV. Б. К.

9443. Исследование вязкости и плотности некоторых амальгам. Рындич Н. А. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, Изд-во Киевск. ун-та, 1954, 75—81

Измерены кинематич. вязкость ν и плотность d амальгам (Ам) Cd, Zn, Pb, Sn и Bi. Ам Cd и Zn представляют собой жидкие металлич. р-ры с компонентами со сходной молекулярной структурой (Голик А. З., Укр. хим. ж., 1949, 14, № 2). ν Этих Ам исследовалась в интервале т-р 30—130° и конц-ий 0—20 вес.% Cd и 0—8 вес.% Zn. Для данных Ам температурные кривые ν жидких металлич. р-ров Cd и Zn в Hg лежат между кривыми ν чистых металлов. В этой группе жидких металлич. р-ров получены изовязкостные жидкости. Так, напр., совпадают кривые вязкости р-ров, содержащих 8,3 вес. % Cd в Hg и 3 вес. % Zn в Hg и т. д. Изовязкостные жидкости не являются изоплотностными. Энергия активации вязкого течения (ВТ)Ам Cd и Zn линейно изменяется с конц-ией. Ам Pb, Sn и Bi представляют собой металлич. р-ры с компонентами различной молекулярной структуры. d этих Ам исследовалась в интервале т-р 40—100° и конц-ий 1—3 вес.%. Температурная и концентрационная зависимости d данных Ам имеют общий характер: d уменьшается с ростом т-ры и конц-ии компонента, имеющего меньшую d. Изучалась ν Ам Pb в интервале т-р 40—90° и конц-ий 0,3—3 вес.% Pb. Изотерма ν в данной металлич. системе проходит через минимум, а кривые концентрационной зависимости ВТ и предэкспоненциального множителя — соответственно через максимум и минимум, причем эти максимумы и минимумы приходятся на один и тот же состав Ам, что автор объясняет сильным взаимодействием между компонентами р-ра. В. С.

9444. Термоэлектрические свойства растворов щелочных металлов в жидком аммиаке. Дьюалд, Лепутр (Propriétés thermoélectriques des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Dewald Jacob F., Lepoutre Gérard), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, 51, № 5, 281 (франц.)

Кратко сообщается о еще не опубликованных результатах измерений (с помощью Pt-электродов) термо-э. д. с. (dE/dT) в р-рах Na и K в жидк. NH_3. В конц. р-рах опытные данные согласуются с теоретич. ф-лой, учитывающей только электронную проводимость: $dE/dT = (8m\pi^2k^2T/3eh^2)\,(\pi V/3N)^{2/3} + \text{const}$, где N/V — конц-ия металла, остальные обозначения — обычные. Ф-ла выведена из термодинамики необратимых процессов, позволяющей выразить dE/dT как функцию энтропий, или теплот переноса, которые, в свою очередь, найдены методами статистич. физики в предположении независимости средней длины свободного пробега электронов от их энергии. Для разб. р-ров теория дает $dE/dT = -k/e \cdot \ln(N/V) + \text{const}$, тогда как эксперимент приводит к аналогичной линейной зависимости между dE/dT и $\ln(N/V)$, но с удвоенным угловым коэффициентом. Расхождение с теорией увеличивается при введении в р-р добавок соли с общим ионом (напр. NaCl в р-р Na). Эти отклонения от теории еще не получили объяснения. И. З.

См. также: Растворимость 9272, 9328, 9330—9333, 93.6, 9343, 10033, 10034. Диффузия 9140, 9254, 9255, 9476, 9287, 9288, 9537, 9993. Структура р-ров 9203, 9211, 9446, 10053. Кислотно-основные равновесия 9449. Твердые р-ры 9101, 9169. Расплавы 9189, 9222, 9315. Др. вопр. 9206, 9207, 9327, 9337—9340, 9 42, 9594, 9989

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

9445. Абсорбция CO раствором соли одновалентной меди. III. Электропроводность растворов. Онда, Мураяма, Оцубо, Китадзава (銅液による一酸化炭素の吸収に關する研究. 第3報. 電氣傳導度について. 恩田格三郎, 村山正雄, 大坪藤夫, 北沢英德), 工業化學雜誌, Koгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 6, 415—417 (япон.)

Измерена электропроводность (Э) р-ров Cu_2CO_3, содержащих различные кол-ва NH_3 (3—6,44 н.) при 3—20°. Наблюдается линейная зависимость между логарифмом Э и т-рой при конц-иях NH_3 ниже 4,31 н. При конц-иях NH_3 выше 4,61 н. в интервале т-р 10—15° на этих прямых наблюдается отчетливый излом. Аналогичный результат наблюдается в р-рах, содержащих HCOOH. Возможно, что с этим явлением связано описанное ранее (часть II РЖХим, 1955, 54659) различие механизма поглощения CO в р-рах комплексных солей одновалентной Cu при разных конц-иях NH_3. На кривых зависимости Э от конц-ии NH_3 во всем изученном интервале т-р имеется отчетливый максимум, расположенный при конц-иях NH_3 3,2 и 4 н. соответственно в присутствии и в отсутствие HCOCH. В. Л.

9446. Электропроводность некоторых четырехзамещенных бромидов и иодидов аммония в диметилформамиде при 25°. Серс, Уилхойт, Досон (Conductances of some quaternary ammonium bromides and iodides in dimethylformamide at 25°. Sears Paul G., Wilh-oit Eugene D., Dawson Lyle R.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 373—375 (англ.)

Исследована при 25° электропроводность $(CH_3)_4NBr$, $(CH_3)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NJ$, $(C_3H_7)_4NBr$, $(C_3H_7)_4NJ$, $(C_4H_9)_4NJ$ в диметилформамиде (I). Показано, что наклон кривых (Λ, $\sqrt{C}$) отрицательнее, чем соответствует ур-нию Онзагера. Путем экстраполяции по методу Шидловского определены значения Λ_0, констант диссоциации (K) и степеней диссоциации (θ) для указанных солей; Λ_0 меняется от 92,5 для $(CH_3)_4NBr$ до 77,7 *ом*$^{-1}$*см*^{2} для $(C_4H_9)_4NJ$, K от 0,027 до 0,12 и θ (для 0,001 н. р-ров) от 0,973 до 0,993. Сопоставление ионной электропроводности катионов исследованных солей с таковой галогенидов K и Na (РЖХим, 1955, 48560) показывает, что ионная электропроводность возрастает в ряду $(C_4H_9)_4N^+ < (C_3H_7)_4N^+ < Na^+ < K^+ < (C_2H_5)_4N^+ < (CH_3)_4N^+$ и, следовательно, ионы Na^+ и K^+ сильно сольватированы в I. С использованием литературных данных вычислены отношения значений Λ_0 для р-ров 17 солей в ацетоне к значениям Λ_0 р-ров этих солей в I и показано, что это отношение одинаково для всех солей (2,32 ± 0,09), что указывает на одинаковый процесс сольватации в обоих р-рителях. Степень сольватации ионов в ацетоне больше, чем в I, и ацетон имеет более основной характер. С. Я.

9447. Потенциометрический метод исследования контактных веществ. II. Определение нормального потенциала разных препаратов никеля Ренея. Пальчевская (Potencjometryczna metoda badania substancji kontaktowych. II. Wyznaczanie potencjału normalnego różnych preparatów niklu Raneya. Palczewska Wacława), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 594—602 (польск.; резюме англ.)

Исследовалась э. д. с. гальванического элемента системы: Ni | р-р $NiSO_4$,$Hg_2SO_{4(тв)}$ | Hg. В качестве Ni-электрода применялись препараты Ni Ренея, полученные 2-кратной обработкой сплава Ni-Al 20%-ным NaOH при разных т-рах (30—90°). Вычисленный из значений э. д. с. нормальный потенциал (π_0) Ni в электролитах разных конц-ий имеет значения от —0,242 до —0,249 *в* в зависимости от т-ры повторного выщелачивания. Наиболее отрицательным π_0 обладает электрод, повторное выщелачивание которого проводилось при 50°, т. е. в условиях наибольшей каталитич. активности. Установлено, что порошковый электрод из Ni Ренея отличается воспроизводимостью потенциала; этот электрод обратим по отношению к ионам Ni^{2+}, и при его использовании не требуется удалять O_2 из р-ра. Сравнение полученных результатов с литературными данными для Ni показывает, что потенциал Ni Ренея является более отрицательным. Часть I см. РЖХим, 1956, 438. В. Л.

9448. Электродные потенциалы сплавов трехкомпонентных систем с химическим соединением. Юрков В. А., Кришта̀л М. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 5, 778—780

При помощи описанной ранее методики (РЖХим, 1954, 31310) изучено влияние состава тройных металлич. систем Pb — Cd — Sb; Sn — Zn — Sb; Bi — Sb — Cd на их электродный потенциал φ в 0,01 н. H_2SO_4. При добавлении Sb к двойным сплавам Pb — Cd и Sn — Zn φ сначала несколько возрастает, однако в области конц-ий Sb, соответствующих образованию интерметаллич. соединений (ИС) соответственно CdSb или ZnSb, на кривых φ — состав обнаруживается резкий излом (φ сдвигается на несколько сот *мв* в отрицательную сторону). Дальнейшее увеличение содержания Sb не влияет на величину φ. В области конц-ий Sb, соответствующих соединениям Cd_3Sb_2 и Zn_3Sb_2, гладкий ход кривой φ — состав не нарушается. Аналогичный ход кривых φ — состав наблюдается в случае тройных систем, представляющих собой твердые р-ры указанных выше компонентов, а также в случае системы Bi — Sb — Cd в области твердых р-ров. На основании полученных результатов высказано предположение, что причиной излома на кривых φ — состав является образование твердого р-ра ИС в компонентах сплава, а не наличие в сплаве кристаллов этих ИС. А. Ш.

9449. О величинах pH неводных растворов. Бейтс, Шварценбах (Über pH-werte nichtwässeriger Lösungen. Bates Roger G., Schwarzenbach G.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 699—716 (нем.; резюме англ.)

Для трех серий р-ров: 1) 0,002 *M* HCl + 0,008 *M* NaCl; 2) ацетатного буферного р-ра (0,02 *M* CH_3COOH + 0,01 *M* CH_3COONa + 0,005 *M* NaCl); 3) триэтаноламинового буферного р-ра (0,004 *M* $NH(C_2H_4OH)_3Cl$ + 0,002 *M* $N(C_2H_4OH)_3$), определены: логарифм произведения активности протонов ⊕ на коэфф. активности ионов Cl^- ($pW\oplus$), «условное pH» ($pH_{усл}$) и кислотные функции Гаммета (H_0 и H_-). Р-рителем служили вода и водно-спиртовые смеси, содержащие 20, 40, 60, 80, 90 и 100 об. % этанола. Величина $pW\oplus$ определялась измерением э. д. с. цепи: Pt, H_2 | исследуемый р-р | AgCl, Ag (A) по ф-ле: $pW\oplus = (E_1^A - E_{01}^W)/S + \lg[Cl]$, где $S = (RT/F)\,2{,}303$; ($pW\oplus = \lg[(\oplus) f_{Cl}^t]$; E_1^A — э. д. с. цепи A с исследуемым р-ром, E_{01}^W — э. д. с. цепи A с водн. р-ром, в котором активности Cl^- и H^+ равны 1; [Cl] — конц-ия ионов Cl^-; (⊕) — активность протонов в данном р-ре; $f_{Cl}^t = f_{Cl}^s f_{Cl}^m$, где f_{Cl}^m — коэфф. активно-

сти, связанный с изменением состава среды, а f^{s}_{Dl} — коэфф. соотношения $(Cl) = f^{s}_{Cl}[Cl]$, где (Cl) — активность ионов Cl^-. $pH_{усл}$ определялся с помощью цепи Pt, H_2 | исследуемый р-р ‖ насыщ. водн р-р KCl | каломельный электрод. Расчет производился по ф-ле $pH_{усл} = (E^{A}_{2} - E^{W}_{02}) / S$, где величины E^{A}_{2} и E^{W}_{02} аналогичны соответственно E^{A}_{1} и E^{W}_{01} цепи А. Для определения H_0 и H_- использовались индикаторы: для серии 1 *м*-нитроанилин (для H_0) и 4-хлор-2,6-динитрофенол (для H_-); для серии 2 соответственно *n*-хлоранилин и 2,4-динитрофенол; для серии 3 — соответственно N,N-диэтил-*n*-толуидин и *n*-нитрофенол. С увеличением содержания этанола в р-рителе активность протонов резко возрастает в р-рах серии 3 и, наоборот, резко падает в р-рах серии 2. В р-рах серии 1 активность протонов при увеличении содержания этанола сначала уменьшается (что объясняется, по мнению авторов, изменением структуры р-рителя), а затем растет (из-за того, что этанол, как основание, слабее воды). При определении H_0 и H_- обнаружено, что они сильно зависят от индивидуальных свойств индикаторов, поэтому последние мало пригодны для определения кислотности р-ров с малой диэлектрич. постоянной. Г. Т.

9450. **Амальгамы натрия и калия. I. Возрастание концентрации амальгамы и образование кристаллов в процессе электролиза. II. Формы кристаллов и влияние примесей на кристаллизацию амальгам. Накамура, Йокота, Ямасаки** (Na-アマルガム及びK-アマルガムについて.(第1報).電解中に於けるアマルガムの濃度上昇，結晶の析出.(第2報)アマルガム結晶の形状，不純物の結晶析出に及ぼす影響.中村如水球,横田範之.山崎功)，工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 3, 185—189 (япон.)

Сообщение 1. Насыщенные р-ры KCl и NaCl подвергались электролизу с Hg-катодом при различных плотностях тока *i* (до 35 *а/дм*) при перемешивании и в отсутствие перемешивания при т-рах 26, 38, 44 и 52°; измерялись промежутки времени T_A (до момента появления на поверхности Hg кристаллов) и T_H (до начала выделения газообразного H_2). При значениях $i > 20$ *а/дм²* для р-ров NaCl и $i = 1,5—5$ *а/дм²* для р-ров KCl значения T_A и T_H близки друг к другу, при более низких *i* T_H заметно больше, чем T_A. В отсутствие перемешивания T_A для амальгам K значительно выше, чем для амальгам Na. Предполагается, что это связано с пересыщением, а также с весьма интенсивными вихревыми движениями в случае амальгамы K.

Сообщение 2. Исследованы и разбиты на 3 группы кристаллы, образующиеся на поверхности Hg-катода при описанных выше опытах: тонкие иглы в случае амальгамы Na, кристаллы пирамидальной и куб. формы в случае амальгамы K. Пирамидальные кристаллы образуются из очень сильно пересыщ. амальгам. Изучено влияние различных ионов [V (5+), As (3+), Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, NH_4^+] на T_A; показано, что присутствие ионов V (5+), Al^{3+} и Mg^{2+} облегчает кристаллообразование. В. Л.

9451. **Ответ на критику С. В. Горбачева. Смутек** (Odpověd na kritiku S. V. Gorbačeva. Smutek M.), Chem. listy, 1955, 49, № 5, 781—785 (чеш.)

Дискуссионная статья; ответ на критич. замечания С. В. Горбачева (РЖХим, 1955, 11358; 54725) по поводу статьи автора (РЖХим, 1954, 42778; 1955, 3498). В. Л.

9452. **Исправление к статье «Механизм влияния ионов щелочных металлов на процесс электроосаждения меди». Васенин Р. М., Горбачев С. В.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 5, 951 См. РЖХим, 1955, 28568.

9453. **О совместном разряде ионов меди и мышьяка из сернокислых растворов. Баймаков Ю. В., Сыровегин А. Г.**, Тр. Ленингр. Политехн. ин-та, 1953, № 6, 5—27

Изучалась поляризация: при осаждении Cu из р-ра 30—32 *г/л* Cu^{2+} и 100 *г/л* H_2SO_4; As из р-ров, содержащих 7 *г/л* As и 100 *г/л* H_2SO_4, а также при совместном выделении Cu и As. Для катодной поляризации Cu наблюдается следующая зависимость потенциала φ от плотности тока i: $\varphi = 0,27 - 0,05 \lg i$ (25°) и $\varphi = 0,34 - 0,04 \lg i$ (50°). При выделении As на As-катоде наблюдается очень высокая поляризация (при $i = 100$ *а/м²* поляризация составляет 0,65 *в* при 25°), причем на катодных поляризационных кривых имеется несколько участков, соответствующих, по мнению авторов, разряду адсорбированных ионов As^{3+}, затем разряду анионов AsO_3^{3-} и, наконец, совместному выделению As и H_2. На Cu-катоде поляризация при выделении As также очень велика: As выделяется одновременно с разрядом ионов H^+. Указывается, что в осадок катодной меди (ОКМ) As может попасть следующим путем: 1) путем совместного разряда ионов Cu и As; 2) путем захвата в ОКМ частичек шлама, состоящего из основных соединений As; 3) путем захвата р-ра, содержащего As, капиллярами, находящимися между кристаллами ОКМ. Электролитич. осаждение Cu из р-ров, содержащих As (0,05 — 6 *г/л*) изучалось при 25—50° при различных *i*; содержание As в ОКМ после электроосаждения определяли колориметрически. Скорость выделения As при одновременном разряде As^{3+} и Cu^{2+} значительно ниже, чем скорости разряда ионов As^{3+} на As- или Cu-катодах. Показано, что по поляризационным кривым можно лишь приближенно судить о кол-ве As, осажденного вместе с Cu. С повышением т-ры кол-во As, перешедшего в Cu, сильно уменьшается. При слабом перемешивании, так же как и плохой промывке ОКМ, содержание As в нем значительно увеличивается. Добавка желатины (0,02 *г/л*) приводит к резкому увеличению содержания As в ОКМ. Указывается, что в практике электролиза нужно опасаться электрохим. перехода As в ОКМ, обусловленного совместным разрядом ионов. Ю. Ю.

9454. **Влияние поверхностноактивных добавок на совместный разряд ионов меди и мышьяка. Баймаков Ю. В., Терехин В. Я.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1953, № 6, 165—181

Путем снятия поляризационных кривых и колич. определения содержания As в катодных осадках изучено влияние поверхностноактивных в-в (ПАВ): желатины (I), сульфидно-целлюлозных щелоков, получаемых при обработке древесины на целлюлозу (II), нафтеновых сульфокислот, получаемых при обработке соляровых масел серной к-той (контакт Петрова) (III), фенола (IV) и нафталинсульфоновой к-ты (V) на совместное электролитич. осаждение Cu и As из 0,5 н. $CuSO_4$ + 1 н. H_2SO_4 с добавкой 7 *г/л* As^{3+} при 25 и 50°. Добавки I увеличивают поляризацию при электроосаждении Cu и содержание As в осадке. Добавки III несколько снижают поляризацию при электроосаждении Cu, практически не увеличивая содержания As в осадке. Добавки II (0,01 и 0,1 *г/л*) и III (1—10 *г/л*) повышают поляризацию при осаждении Cu при низких плотностях тока *i*, снижают поляризацию при средних значениях *i* и повышают поляризацию при высоких значениях *i*. Добавки II мало влияют на переход As в катодную Cu, тогда как добавка IV силь-

но увеличивает содержание As в осадке. Показано, что повышение т-ры от 25 до 50° во всех случаях заметно снижает поляризацию при выделении Cu и степень перехода As в осадок. Высказано предположение, что **III** и **IV** восстанавливаются на катоде. Указывается, что в процессе получения чистых электролитич. металлов необходимо избегать добавок ПАВ без предварительной проверки их влияния на совместный разряд ионов. Высказано предположение, что увеличение перехода более электроотрицательного металла в катодный осадок наблюдается в том случае, когда ПАВ адсорбирует ионы этого металла или дают с ними хим. соединение, а также в том случае, когда в результате адсорбции ПАВ на поверхности катода задерживается поступление в прикатодный слой ионов более электроположительного металла. Ю. Ю.

9455. Периодические явления при электроосаждении кадмия в присутствии спиртов. Грицан Д. Н., Шун Д. С., Булгаков Б. М., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 6, 953—958

В продолжение работы одного из авторов (Грицан Д. Н., Цветков Н. С., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 1110) осциллографич. методом изучено изменение потенциала φ и плотности тока *i* во времени при электроосаждении Cd из подкисленных H_2SO_4 р-ров $CdSO_4$ (0,05—0,5 н.) в присутствии спиртов без перемешивания р-ра. Показано, что при электролизе р-ров $CdSO_4$ в присутствии изоамилового (**I**) и гексилового (**II**) спиртов наблюдается периодич. изменение φ катода, причем периодичность появляется в определенной области pH (ниже pH 3), зависящей от конц-ии $CdSO_4$ и спирта, в интервале значений *i*, который зависит от конц-ии $CdSO_4$ (4,5—9 *ма/см*² для 0,1 н. $CdSO_4$; 35—120 *ма/см*² для 0,5 н. $CdSO_4$). При перемешивании периодич. явления исчезают и возобновляются снова через ∼30 сек. после прекращения перемешивания. Метиловый и этиловый спирты не вызывают периодич. явлений. Амплитуда и частота колебаний φ зависят от конц-ии $CdSO_4$ и добавки, pH и *i*. Для 0,1 н. р-ра $CdSO_4$, содержащего 1,2% **I**, φ меняется резким скачком от —0,48 до —0,68 *в* (насыщ. к. э.); период колебаний равен в этих условиях 0,78 сек. Соответственно изменению φ катода Cd выделяется в различных формах: в виде светлых и плотных осадков при более положительном φ и в виде темного рыхлого слоя — при более отрицательном φ. Характер периодич. колебаний φ меняется в зависимости от конц-ии добавки: для р-ров с очень малыми кол-вами **I** (ниже 0,08%) колебания имеют синусоидальный характер, в р-рах, насыщ. **I**, колебания φ становятся нерегулярными и происходят с большими задержками. Отмечается, что колебания φ начинаются не сразу, а через некоторое время после включения тока. Амплитуда колебаний φ увеличивается с увеличением конц-ии добавки и уменьшением pH р-ра (в области pH 3 и ниже до определенного предела, зависящего от конц-ии $CdSO_4$). Длительность колебаний уменьшается с увеличением *i*. Высказывается предположение, что периодич. изменение φ Cd-катода в присутствии спиртов связано с адсорбцией их молекул в области φ нулевого заряда Cd и их десорбцией при возрастании φ. З. С.

9456. Влияние желатины на изменение начальной катодной поляризации в процессе электроосаждения меди. Парсонс, Уинклер (Effect of gelatin on the changes in initial cathode polarization during electrodeposition of copper. Parsons B. I., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 6, 581—590 (англ.)

Путем потенциометрич. и осциллографич. измерений изучалось влияние различных факторов на катодную поляризацию *P* при электроосаждении Cu из р-ра, содержащего 125 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 50 *мл* H_2SO_4 на 1 *л* и различные конц-ии желатины (Ж). Показано, что в электролите без Ж *P* быстро возрастает до 100 *мв* и затем медленно изменяется, достигая стационарного значения P_c. В присутствии Ж *P* увеличивается до максимального значения $P_{макс}$, спадает до миним. значения $P_{мин}$ и затем достигает P_c, величина которой зависит от конц-ии Ж. Показано, что в отсутствие Ж величина *P* не зависит от времени предварительного нахождения электрода в электролите без тока. В присутствии Ж $P_{макс}$ возрастает с увеличением T_0; $P_{мин}$ и P_c от T_0 практически не зависят. Изучена зависимость времени достижения $P_{макс}$ ($t_{макс}$) и времени достижения $P_{мин}$ ($t_{мин}$) от T_0 при разных конц-иях Ж. При плотности тока $i = 2 а/дм^2$ и конц-ии Ж 5 *мг/л* при 37° $t_{макс}$ проходит через максимум (∼6 сек.) при $T_0 = 80$ мин.; $t_{мин}$ равномерно увеличивается с увеличением T_0 до значения $T_0 = 180$ мин. Показано, что в присутствии Ж *P* пропорциональна логарифму плотности тока *i* и уменьшается с ростом т-ры; с увеличением *i* $t_{макс}$ и $t_{мин}$ уменьшаются. С ростом конц-ии Ж наблюдается возрастание P_c, $P_{макс}$ и $P_{мин}$ и уменьшение $t_{макс}$. При больших T_0 $P_{макс}$ практически не зависит от конц-ии ионов Cl^- (в присутствии Ж), тогда как $P_{мин}$ и P_c проходят через минимум с ростом конц-ии Cl^-. Наличие Cl^- меняет характер зависимости $P_{макс}$ от T_0. Анодная поляризация Cu при $i = 2 а/дм^2$ в отсутствие Ж достигает 35 *мв* через 0,02 сек. после включения тока и не зависит от T_0. В присутствии Ж в начальный момент анодная поляризация достигала очень высокого значения (от 68 *мв* при $T_0 = 2$ мин. до 100 *мв* при $T_0 = 20$ мин.), но через 0,25 сек. снижалась до стационарной величины. М. Е.

9457. Применение глутаминовой кислоты в качестве добавки при электроосаждении меди. Адамек, Уинклер (Glutamic acid as an addition agent in the electrodeposition of copper. Adamek S., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 10, 931—940 (англ.)

В продолжение работы (реф. 9456) изучено влияние добавок глутаминовой к-ты (**I**) на катодную поляризацию (КП) при электроосаждении Cu из р-ра, содержащего $CuSO_4$ (125 *г/л*) и различные кол-ва H_2SO_4. Показано, что при наличии в р-ре добавок **I** КП довольно резко возрастает со временем в начале электролиза, затем эта величина почти не меняется во времени («индукционный период»), а затем вновь быстро возрастает, достигая устойчивого значения. Продолжительность индукционного периода увеличивается с увеличением конц-ии H_2SO_4 и $CuSO_4$, возрастанием т-ры и уменьшением конц-ии добавок **I**. КП в индукционный период увеличивается с увеличением конц-ии добавок **I** и с уменьшением конц-ии $CuSO_4$ и т-ры. Введение ионов Cl^- в электролит, содержащий добавку **I** (200 *мг/л*), уменьшает устойчивое значение КП, причем при высокой конц-ии ионов Cl^- (4—8 *мг/л*) КП соответствует значению, характерному для электролита без добавки **I** в присутствии ионов Cl^-. Ионы Br^- и J^- также уменьшают КП Cu в присутствии добавок **I**, тогда как ионы F^- не влияют на КП. Изучено изменение концентрационной поляризации в присутствии добавок **I** путем осциллографич. измерений спада потенциала электрода после выключения тока. При выключении тока после достижения стационарной КП концентрационная поляризация увеличивается с ростом конц-ии **I** и при содержании **I** 200 *мг/л* составляет 60 *мв*. Уменьшение конц-ии $CuSO_4$ (с 125 до 60 *г/л*) и H_2SO_4 (с 90 до 45 *г/л*) не влияет

на величину концентрационной поляризации в присутствии добавки I. Добавление небольшого кол-ва ионов Cl^- в электролит, содержащий 200 *мг/л* I, уменьшает концентрационную поляризацию до значения, соответствующего электролиту без добавки I. Показано, что моноаминодикарбоновые к-ты (аспаргиновая и глутаминовая) действуют на КП сильнее, чем добавки моноаминомонокарбоновых к-т. В гомологич. ряду аминокислот действие добавок растет с увеличением длины цепи. Возрастание КП во времени до индукционного периода авторы объясняют адсорбцией медно-глутаминовых комплексов (образующихся, повидимому, за счет ионов Cu^+) на поверхности катода. После второго возрастания поляризации начинается разряд этих комплексов. Резкое уменьшение КП в присутствии ионов Cl^- авторы объясняют облегчением разряда этих комплексов под действием ионов Cl^-, способствующих переносу электронов от катода к комплексу (Heyrovsky J., Disc. Faraday Soc., 1947, № 1, 212). З. С.

9458. **Образование слоя хлористого серебра на аноде и явления перегруппировки после его катодного восстановления до серебра. Еникке, Тишер, Геришер** (Die anodische Bildung von Silberchlorid-Deckschichten und Umlagerungserscheinungen nach ihrer kathodischen Reduktion zu Silber. Jaenicke Walther, Tischer Ragnar P., Gerischer Heinz), Z. Elektrochem. 1955, 59, № 5, 448—455 (нем.)

На основании изучения зависимости сопротивления электрода, покрытого слоем AgCl (сопротивление измерялось в переменном токе 10 *кгц*), от конц-ии электролита показано, что при малой толщине (до 4 μ) слоя AgCl его электропроводность обусловлена движением ионов электролита через поры слоя. Если плотность тока i при получении AgCl достаточно низка (0,075—2,7 *ма/см*²), то поры закрываются при тем меньшей толщине d слоя, чем выше i. При больших i (30 *ма/см*²) AgCl имеет пористую структуру при любой d. При катодной поляризации сопротивление электрода, даже покрытого толстым слоем, быстро падает в течение нескольких секунд, и осадок вновь приобретает пористую структуру, даже если восстановлено лишь 1,7% всего кол-ва AgCl. Уд. сопротивление слоя тем больше, чем медленнее протекает процесс его образования. Параллельно с измерением сопротивления проведено микроскопическое наблюдение процесса образования слоя. При низких i (<3 *ма/см*²) рост слоя сначала происходит неравномерно, при более высоких i (3—18 *ма/см*²) сразу же появляется равномерный осадок. В этих условиях образуется плотный слой красновато-коричневого цвета, который не обнаруживает цветов интерференции. При i>18 *ма/см*² механизм образования слоя изменяется; слой рыхлый, легко удаляется с электрода; сначала образуется черный осадок, затем появляются различные цвета интерференции, и, наконец, осадок приобретает белую окраску. При катодном восстановлении AgCl немедленно появляются многочисленные поры в слое. Авторы считают, что Ag образуется вдоль внутренних границ кристаллов. Если i>15 *ма/см*², то после полного исчезновения AgCl образовавшееся Ag имеет мраморовидную структуру. Через ~10 мин. поверхность вновь становится однородной. Это объясняется тем, что при высоких значениях i скорость восстановления значительно больше, чем скорость кристаллизации Ag, что ведет к образованию большого числа нестабильных зародышей, которые, перемещаясь по поверхности Ag, соединяются в более крупные кристаллы. Исследование отражения света подтверждает данные, полученные первыми двумя методами. Путем фотографирования торцевой поверхности Ag-электрода (диам. 1 *мм*) после восстановления слоя AgCl показано, что отражающая способность поверхности возрастает во времени тем сильнее, чем больше значение i, при котором происходило восстановление. Время рекристаллизации колеблется от нескольких секунд до нескольких минут и зависит от приложенного потенциала и состава р-ра. По мнению авторов, имеется полная аналогия между полученными ими эксперим. данными и представлениями Мотта (Mott N. F., Photographic J., 1948, B88, 119) о механизме фотографического проявления. Г. Т.

9459. **Изучение анодного окисления чугунов и измерение скорости анодного окисления фотоэлектрическим рефлектометрическим методом. Рос** (Contribution à l'étude de l'oxydation anodique des fontes et mesure de la vitesse d'oxydation anodique par réflecktométrie photo-électrique. Roos André), Rev. métallurgie, 1955, 52, № 6, 467—472 (франц.)

Изучена скорость анодного окисления серого чугуна в р-ре $NaClO_3$ (1%) рефлектометрич. методом (РМ) непосредственно в процессе электролиза (фотоэлектрич. измерением интенсивности отраженного от образца света). Результаты сопоставлены с изменением веса и потенциала образца во времени. Показано, что процесс анодного окисления протекает в две стадии. В первой стадии окисления (от 0 до 20 сек.) все методы дают согласующиеся результаты, во второй стадии (от 20 сек. до 3 мин.) кривая, полученная РМ, почти не меняется во времени, тогда как вес и потенциал анода продолжают возрастать. Обе стадии окисления изучены также микроструктурным методом. Показано, что силикатные включения в чугуне влияют на скорость анодного окисления, а именно, с увеличением числа включений скорость анодного растворения возрастает. РМ рекомендуется использовать для определения кол-ва силикатных включений в чугуне взамен продолжительных и трудоемких аналитич. способов. З. С.

9460. **Механизм выделения водорода на ртутных электродах. Кута** (Mechanismus vylučování vodíku na rtuťových elektrodách. Kůta Jaroslav), Chem. zvesti, 1954, 8, № 10, 626—643 (чеш.; резюме русс., нем.)

Критический обзор эксперим. данных и теорий перенапряжения водорода. Библ. 56 назв. В. Л.

9461. **О механизме перенапряжения водорода на Ni, Pt и других металлах. Луковцев П. Д., Левина С. Д.,** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 8, 1508—1512

Дискуссионная статья (РЖХим, 1955, 39819). В. Л.

9462. **Концентрационная поляризация и перенапряжение. Кинг** (Concentration polarization and overvoltage. King Cecil V.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 4, 193—197 (англ.)

Рассмотрен вопрос о величине концентрационной поляризации (КП) у поверхности катода при выделении водорода из нейтр., кислых и щел. р-ров. Использовано известное соотношение между плотностью тока i и градиентом конц-ии Δc (c — конц-ия в *г-экв/л*): $\Delta c = 10^3 (\delta i / DF)$, где δ — толщина граничного слоя в *см* и D — коэфф. диффузии в *см*²/*сек*. Изменение общей конц-ии электролита в пределах (0,1—1,0 н.), повидимому, не влияет заметно на величины D и δ. На основании литературных данных делается вывод, что в том случае, когда перемешивание р-ра осуществляется только за счет выделившегося водорода, δ несколько уменьшается с повышением i. При наличии интенсивного вспомогательного перемешивания δ остается постоянной до тех пор, пока скорость перемешивания выделяющимся газом не станет сравнимой со скоростью вспомогательного перемешивания. При условии сохранения постоянства D и δ в нейтр. р-рах 10-кратное увеличение i (при $i > 1 \cdot 10^{-5}$ *а/см*²) должно приводить к

повышению pH у поверхности на единицу и, следовательно, к сдвигу потенциала обратимого водородного электрода φ_0 на 0,059 *в*. В подкисленных р-рах солей приближение к предельному току $i_{пр}$ должно сопровождаться скачкообразным увеличением pH у поверхности катода и, следовательно, резким смещением φ_0 в отрицательную сторону. Если i выше $i_{пр}$, р-р у поверхности катода становится щелочным. Диффундирующие от поверхности в объем ионы OH^- нейтрализуются (в плоскости, лежащей внутри граничного слоя) диффундирующими из объема ионами H^+. Приэлектродная конц-ия OH^- при этом условии может быть вычислена по ур-нию: $c_{OH^-} = [(i / F) - 10^{-3} D_{H^+} C_{H^+}] / 10^{-3} D_{OH^-}$. Зависимость между φ_0 и $\lg i$ должна выражаться в этом случае прямой с коэфф. наклона, тем более превосходящим 0,059 *в*, чем выше конц-ия к-ты в исходном р-ре. В р-ре 0,001 н. HCl + 0,5 н. NaCl, напр., коэфф. наклона близок к 0,065 *в*. Для р-ров чистых к-т, где часть тока t_{H^+} переносится за счет миграции ионов, а другая часть $(1 - t_{H^+})$ за счет диффузии, зависимость между градиентом конц-ии H^+ и i выражается ур-нием: $C_{H^+} = (1 - t_{H^+}) \cdot 10^3 (\delta i / DF)$. КП в этих р-рах становится заметной при несколько более высоких значениях i, чем в подкисленных р-рах солей с той же величиной pH. При наличии КП в измеренную экспериментально величину перенапряжения η должна быть внесена поправка на изменение φ_0 у поверхности катода. После внесения таких поправок в опубликованные ранее данные (РЖХим, 1955, 16027; 28587) для η на Ti и Zr в 0,5 н. NaCl получаются ур-ния: $\eta = 0,92 + 0,094 \lg i$ (Ti) и $\eta = 0,46 + 0,09 \lg i$ (Zr). Я. К.

9463. Кислородная деполяризация на железном пористом электроде. Едигарян А. А., Воронин Н. Н., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 2, 195—204

Исследован процесс восстановления кислорода воздуха в 1 н. NaOH на пористых электродах, спрессованных из Fe-порошка различной степени дисперсности. Воздух подавался к рабочей поверхности электродов путем продувания через поры электрода. Снимались поляризационные кривые, а также кривые зависимости потенциала электрода от времени. С увеличением избыточного давления воздуха под электродом от 100 до 400 *мм* рт. ст. скорость восстановления кислорода увеличивается, постепенно приближаясь к пределу. При избыточном давл. 300 *мм* рт. ст. при i = 50 *ма/см²* потенциал электрода на 0,45 *в* положительнее, чем в случае катодного выделения водорода. При продолжительной работе свойства электрода меняются: снижение перенапряжения водорода указывает на разрыхление поверхности; одновременно уменьшается скорость ионизации O_2, повидимому, вследствие окисления поверхности. Термич. обработка пористых Fe-электродов (400—500°) в атмосфере H_2 увеличивает скорость восстановления O_2, увеличивает коррозионную стойкость электрода и замедляет его старение. Наблюдаемое на этих электродах при продувании воздуха снижение катодного потенциала на 0,7 *в* при i = 600—700 *а/м²* представляет, по мнению авторов, определенный практич. интерес для снижения расхода электроэнергии во многих электрохим. процессах. Термодинамич. расчетом показана невозможность восстановления O_2 на железе через промежуточное образование FeO. Предполагается непосредственная ионизация O_2; при высоких катодных потенциалах допускается возможность промежуточного образования $Fe(OH)_3$. И. Я.

9464. Окислительно-восстановительные реакции перекиси водорода на инертных металлических электродах и на ртутном катоде. Бокрис Олдфилд (The oxidation-reduction reactions of hydrogen peroxide at inert metal electrodes and mercury cathodes. Bockris J. O'M., Oldfield L. F.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 2, 249—259 (англ.)

Стационарный потенциал E электродов из Pt и Au в р-рах $10^{-6} - 5$ *M* H_2O_2 в интервале pH 0 — 13,5 выражается ур-нием $E = 0,84 - 0,059\,pH$ *в* (насыщ. к.э.) при 25° и не зависит от $[H_2O_2]$ и парц. давления O_2. Эта независимость объясняется, по мнению авторов, наличием на поверхности электрода электрохим. равновесия $OH_{адс} + e \rightleftarrows OH^-$; адсорбированные частицы $OH_{адс}$ образуются путем каталитич. разложения H_2O_2 на поверхности электрода. $E_{1/2}$ восстановления H_2O_2 на капельном Hg-электроде в интервале pH 1—11,5 постоянен и равен −0,63 *в*; при pH 12,5—13,5 $E_{1/2}$ = = −0,91 *в*. В интервале конц-ий H_2O_2 $10^{-2} - 10^{-5}$ *M* $i_{пр}$ пропорционален конц-ии H_2O_2. В 1 н. NaOH наблюдается раздвоение волны восстановления H_2O_2, причем высота каждой волны равна половине высоты волны при pH 12 при той же конц-ии H_2O_2, а $E_{1/2}$ равны −0,69 и −1,17 *в*. В качестве замедленной стадии принимается $H_2O_2 + e \rightarrow OH_{адс} + OH^-$, по сравнению с которой стадия $OH_{адс} + e \rightarrow OH^-$ протекает быстро. Изучено влияние добавок H_2O_2 к различным окислительно-восстановительным системам. Показано, что во всех случаях E определяется только величиной отношения активностей окислителя и восстановителя и влияние H_2O_2 сводится к изменению величины этого отношения. Каталитич. распад H_2O_2 протекает быстро в случае систем со значениями E в интервале 0,7–1,0 *в* (кислые р-ры), что хорошо согласуется с термодинамич. расчетами. И. Я.

9465. Электролитическое восстановление ароматических карбоксильных кислот и сложных эфиров. Оно (芳香族カルボン酸及びエステルの電解還元. 小野慎一), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 3, 177—120 (япон.; резюме англ.)

В продолжении работы автора (РЖХим, 1954, 33931, 33932; 1955, 18416) исследовалось влияние плотности тока, т-ры и давления на направление и выход по току процессов электролитич. восстановления бензойной, фенилуксусной и коричной к-т и их сложных эфиров с этанолом, фенолом и фенилкарбинолом в спирт. р-рах, содержащих H_2SO_4, на катодах из Pb и платинированной Pt. На платинированной Pt идет только гидрирование ароматич. ядер у всех изученных соединений, а также гидрирование двойной связи в боковой цепи у коричной к-ты и ее производных. К-ты и их эфиры восстанавливаются до соответствующих производных циклогексана, причем гидрирование ядра не сопровождается восстановлением карбоксильной группы. На Pb восстановление идет не во всех случаях и не затрагивает ароматич. ядер, а касается только карбоксильной группы и двойной связи в боковой цепи. Автор полагает, что рассматриваемые процессы по своей природе являются каталитич. и видит подтверждение этого в характере влияния давления на выход продуктов восстановления на платинированной Pt. И. З.

9466. Полярографические предельные токи формальдегида в небуферных растворах. Брдичка (Polarografické limitní proudy formaldehydu v nepufrovaných roztocích. Brdička Rudolf), Chem. listy, 1954, **48**, № 10, 1458—1468 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 387—399 (нем.; резюме русс.)

Повторно (см. Veselý K., Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm. 1947, **12**, 313) исследовано полярографич. поведение формальдегида (**I**) в боратных буферных р-рах и р-рах NaOH. Предельный ток $i_{пр}$ восстановления **I** ограничен скоростью обратимого превращения

неактивной гидратированной формы I в электроактивную дегидратированную вблизи поверхности капельного электрода. Зависимость $i_{пр}$ от общей конц-ии I (c) и кинетич. факторов выведена более строгим, чем в прежней работе, путем по методу Коутецкого (РЖХим, 1954, 14311; 1955, 3497): $\bar{i}_{пр} / (\bar{i}_a - \bar{i}_{пр}) = 0{,}813 \sqrt{K_h k t}$, где k — константа скорости дегидратации I, $\bar{i}_{пр}$ — средний за период жизни капли t_1 предельный кинетич. ток, $\bar{i}_a = \varkappa [c]$ — гипотетич. диффузионный ток восстановления I, который имел бы место при $k \to \infty$, $\varkappa$ — константа ур-ния Ильковича для I, K_h — константа равновесия дегидратации I. Дегидратация в боратных р-рах катализируется водой и анионами OH^- и $H_2BO_3^-$, таким образом, $k = k_0 + k_{OH}[OH^-] + k_{H_3BO_3}[H_2BO_3^-]$. Из значений $i_{пр}$ р-ров I с различной конц-ией $H_2BO_3^-$ при pH=const и $\mu = 0{,}1$ const (μ-ионная сила р-ра) и из зависимости $i_{пр}$ от pH в р-рах NaOH (в расчетах принималась во внимание кислотная диссоциация I при высоких pH, дающая электрохимически неактивные анионы I), получены значения: $K_h k_{OH} = 0{,}58$, $K_h k_{H_2BO_3^-} = 13 \cdot 10^{-4}$ и $K_h k_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$ (несколько отличающиеся от найденных приближенным методом). Величина $\bar{K}_h$ имеет порядок 10^{-4} (Bieber R., Trümpler G., Helv. chim. acta, 1947, **30**, 706). Полученные значения $K_h k_0$ и $K_h k_{OH}$ использовались для вычисления зависимости $i_{пр}$ от конц-ии I в незабуференном р-ре KCl, в котором при восстановлении I у поверхности электрода образуются ионы OH^-, катализирующие дегидратацию I. Показано, что благодаря автокаталитическому характеру полярографич. восстановления I в р-ре KCl, при изменении c $i_{пр}$ растет не линейно, а быстрее. Теоретически выведенная зависимость $i_{пр}$ от c хорошо согласуется с опытными данными. Критически рассмотрены опубликованные ранее работы (см. предыдущую ссылку и РЖХим. 1955, 1878), посвященные полярографич. восстановлению I. С. М.

9467. Потенциал железа, стали 18-8 и титана в пассивирующих растворах. **У л и г, Г и р и** (Potentials of iron, 18-8, and titanium in passivating solutions. U h l i g H e r b e r t H., G e a r y A r t h u r), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 5, 215—224 (англ.)

Потенциал (φ) Fe в р-рах K_2CrO_4 (I) смещается в положительную сторону при повышении конц-ии (C) электролита. В $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M I величина этого смещения ($\Delta\varphi$) достигает предельного значения, равного 0,5 *в*. Указанная конц-ия I соответствует приблизительно миним. содержанию I ($1 \cdot 10^{-3}$ M), необходимому для пассивирования Fe (Robertson W. D., J. Electrochem. Soc., 1951, **98**, 94). Устойчивое значение φ Fe достигается через 2—4 часа после добавления I, причем скорость достижения устойчивого состояния возрастает с увеличением конц-ии I. φ меняется необратимо; электрод, достигший устойчивого значения φ в $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M I, частично сохраняет пассивность при переносе в р-ры с прогрессивно убывающей конц-ией I. Наличие линейной зависимости между $C / \Delta\varphi$ и C, сходной по форме с изотермой адсорбции Ленгмюра, подтверждает, по мнению авторов, высказанное ранее предположение об адсорбционном механизме действия пассиваторов. Этот вывод согласуется с результатами исследований, показавших наличие аналогичной зависимости между изменением φ стали и конц-ией органич. аминов (в к-те), ингибирующее действие которых связывается обычно с их адсорбцией на поверхности металла (Hackerman N, Sudbury J., J. Electrochem. Soc., 1950, **97**, 109). Частичная необратимость изменений φ свидетельствует, повидимому, о хим. адсорбции ионов I на Fe. Характер зависимости φ стали 18-8 и Ti в 0,2 н. H_2SO_4 от конц-ии добавок $CuSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$ аналогичен соответствующей зависимости для φ Fe в р-рах I. Предельный сдвиг φ в этом случае достигает 0,32 и 0,08 *в* в случае стали и 0,39 и 0,15 *в* в случае Ti соответственно в присутствии Fe^{3+} и Cu^{2+}. Предполагается, что пассивирующее действие этих ионов также связано с их хим. адсорбцией. Показано, что при увеличении парц. давления кислорода над щел. р-ром NaCl φ стали сдвигается в положительную сторону в соответствии с изотермой адсорбции; по мнению авторов, это подтверждает предположение, что пассивация стали в обычных условиях обусловлена адсорбцией кислорода. Добавление щелочи к 4%-ному р-ру NaCl сопровождается смещением φ стали 18-8 и Ti в отрицательную сторону, что обусловлено, повидимому, вытеснением адсорбированного кислорода ионами OH^-, обладающими меньшим дипольным моментом. Я. К.

9468. Новая теория механизма действия свинцового аккумулятора. **К о н о в** (En ny teori för blyackumulatorns reaktionsmekanism. K o n o w R. v o n), Tekn. fören. Finland förhandl., 1954, **74**, № 12, 257—260 (швед.)

Признавая теорию двойной сульфатации в основном правильной, но в настоящее время устаревшей, автор дает объяснение механизма процессов, протекающих в свинцовом аккумуляторе, в свете новейших исследований (рентгеновских и пр.) строения молекулы и, в частности, строения комплексных соединений. Автор считает, что процессы заряда и разряда аккумулятора протекают не в р-ре, а в электродной пасте, имеющей структуру твердого в-ва. На положительном электроде образуется комплекс $[PbO_2 \cdot H_4(SO_4)_2]$, через который осуществляется перенос электронов. При переходе Pb^{4+} в Pb^{2+} радиус иона увеличивается от 0,84 до 1,32 A, комплекс распадается и ионы SO_4^{2-} соединяются с Pb^{2+} с образованием $PbSO_4$, который затем медленно кристаллизуется. При этом водородные связи, существовавшие в комплексе, нарушаются и перенос электронов замедляется. М. Г.

9469. Исследование положительного угольного электрода воздушной деполяризации в наливном элементе (Часть 1). Связь между электрическими и некоторыми физическими и химическими свойствами положительного угольного электрода. **М а к и н о** (空氣濕電池用陽極の研究(第1報). 炭素陽極の物理的及び化學的性質と電氣的特性. 牧野三郎), 工業化學雜誌, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 11, 615—618 (япон.; резюме англ.)

Целью исследований являлось нахождение параметров, определяющих работу угольного электрода воздушной деполяризации наливного элемента. Установлена зависимость между электрич. характеристиками элемента (э. д. с., потенциал электрода φ при разряде различными плотностями тока) и физ. и хим. свойствами (пористость, электрич. сопротивление, скорость разложения H_2O_2) угольных электродов различного состава. Показано, что между потенциалом угольного электрода при постоянной плотности тока и произведением сопротивления электрода (при данном хим. составе электрода) на величину, характеризующую его способность разлагать H_2O_2, существует линейная зависимость. Р. Б.

9470. Об активности угольного электрода наливных элементов воздушной деполяризации. **К а м и к а, Н а р у к о, С а в а д а** (空氣濕電池用炭素陽極

の活性度について. 上池修, 成子榮三, 沢田五十雄), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, 22, № 11, 608—611 (япон.; резюме англ.)

При помощи полуавтоматич. прибора изучалось каталитич. разложение H_2O_2, являющееся мерой активности угольного электрода. Этим методом определялась активность угольных электродов различного происхождения. Исследовалось влияние окислительной атмосферы при спекании электродов и влияние гидрофобной пленки на их активность. Р. Б.

9471. **Осциллографическая полярография. Крузе** (Oszillographische Polarographie. Cruse Kurt), Leybold polarogr. Ber., 1955, **3**, № 2-3, 139—163 (нем.)

Обзор. Библ. 42 назв. В. Ш.

9472. **Производная и дифференциальная полярография. Рейнолдс** (Derivative and differential polarography. Reynolds G. F.), Chemistry and Industry, 1952, № 37, 971 (англ.)

Во избежание смешения в литературе термина «производная полярография», предложенного Я. Гейровским, с термином «дифференциальная полярография» (исключение нежелательных волн путем использования двух пар полярографич. электродов в различных р-рах) автор предлагает назвать второй метод «разностной полярографией». Я. Г.

9473. **Полярография с применением стационарного ртутного электрода. Стрейли, Кук** (Mercury pool polarography. Streuli Carl A., Cooke W. Donald), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 11, 1691—1696 (англ.)

При использовании стационарного Hg-электрода (2,86 *см*²) получены полярографич. кривые с максимумами, высоты которых линейно зависят от конц-ии восстанавливающегося в-ва (скорость изменения напряжения составляла от 0,1 до 0,2 *в* в 1 мин.). Изучалось восстановление ионов Tl^+, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+} и In^{3+}. Потенциалы «полумаксимума» не зависят от конц-ии и в пределах 0,05 *в* соответствуют значениям $E_{1/2}$, получаемым при помощи капельного Hg-электрода. Миним. конц-ия деполяризатора, при которой обнаруживается появление максимума, составляет $5 \cdot 10^{-7}$ μ. В присутствии желатины наблюдается снижение максимума, отвечающего восстановлению Pb^{2+}. Высота максимума пропорциональна скорости изменения напряжения. Показано, что эксперим. данные с точностью до 5% согласуются с теоретич. результатами, полученными при помощи ур-ний осциллографич. полярографии. Я. Г.

9474. **О теории полярографических максимумов М. Штакельберга. Фрумкин А. Н.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1318—1322

Полученные ранее результаты (Фрумкин А. Н., Левич В. Г., Ж. физ. химии, 1945, **19**, 573; 1947, **21**, 1335; Левич В. Г., Ж. физ. химии, 1947, **21**, 689; Попова Т. И., Крюкова Т. А., Ж. физ. химии, 1951, **25**, 283) использованы для критич. рассмотрения теории полярографич. максимумов М. Штакельберга (Stackelberg M., Fortschr. chem. Forsch., 1951, **2**, 229; РЖХим, 1954, 42786). В. Л.

9475. **К теории полярографических кривых. VII. Диффузионный полярографический ток. Ханс, Хенне, Мёйрер** (Zur Theorie der polarographischen Kurve. VII. Diffusionsbedingte polarographische Stromstärke. Hans W., Henne W., Meurer E.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 10, 836—849 (нем.)

С целью проверки ур-ний для мгновенного диффузионного тока *I* на капельный Hg-электрод сняты кривые зависимости *I* от времени *t*, прошедшего с начала роста капли, при потенциале, соответствующем предельному току восстановления Tl^+ или Cd^{2+} в 0,1 *M* KCl + 0,01% желатины (Ж), а также ряда других в-в. Напряжение на ячейку автоматически накладывалось в начале роста капли. *I* регистрировался зеркальным гальванометром с малым периодом колебаний. Ур-ния проверялись по кривым (*I*, *t*) для первой капли после включения напряжения, так как краевые условия $t = 0$, $x = 0$, $c_0 = c_L$ (c_0 и c_L — конц-ии на поверхности капли и в объеме р-ра), принимаемые при выводе ур-ний, выполняются только для первой капли. Обеднение р-ра обнаружено по различию кривых (*I*, *t*) для первой и последующих капель при восстановлении Tl^+, H^+, JO_3^- и нитробензола в 0,1 *M* ацетатном буферном р-ре в 10%-ном C_2H_5OH, бензоилуксусноэтилового эфира в 0,1 *M* ацетатном буферном р-ре и Cu^{2+} в 0,1 *M* р-ре LiCl в CH_3OH. Различие между кривыми (*I*, *t*) для первой и следующих капель уменьшается при наличии конвективного перемешивания р-ра, напр. при наличии максимума 2-го рода, отрицательного и особенно положительного максимума 1-го рода, и исчезает совсем в случае каталитич. волны ($2{,}34 \cdot 10^{-3}$ *M* р-р хинолина в 0,1 M ацетатном буферном р-ре). Кривые (*I*, *t*), вычисленные по предложенным ранее ур-ниям (Koutecký J., Českosl. Časop. fys., 1952, **2**, 117; Kambara T., Tachi I., Bull. chem. Soc. Japan, 1952, **25**, 284), при малых *t* лежат выше, а при больших *t* — ниже эксперим. кривых. Как показала приближенная оценка степени искажения формы капли при больших *t* по фотоснимкам, различие между теоретич. и эксперим. значениями *I* не может быть количественно объяснено увеличением поверхности капли при ее деформации. При малых *t* сказывается экранирующее действие капилляра. Ур-ние Мацуда (РЖХим, 1954, 41022), учитывающее экранирование, лучше описывает кривую (*I*, *t*) при малых *t*, но не улучшает совпадения теоретич. и эксперим. данных при больших *t*. Предложено новое ур-ние $I = 708nD^{1/2}cm^{2/3}t^{1/6}\{1 + [23{,}5 + (t/\vartheta)\,15{,}5]\,D^{1/2}m^{-1/3}t^{1/6} + 3000Dm^{-2/3}t^{1/3}\}$ (ϑ — период капания), которое содержит ур-ния Мацуда и Коутецкого — Камбара — Тахи как предельные случаи и хорошо согласуется с эксперим. данными при всех *t*. Показано что при восстановлении Cd^{2+} наблюдается различие между кривыми (*I*, *t*) для первой капли, снятыми в присутствии Ж (0,01%) и без Ж, причем это различие уменьшается при уменьшении скорости вытекания Hg. По мнению авторов, этот результат показывает, что Ж влияет в основном не на скорость электродного процесса (РЖХим, 1955, 45581), а на максимум 2-го рода, который наблюдается в отсутствие Ж. Кривые (*I*, *t*) для второй капли расположены выше, если в р-ре содержится Ж. По мнению авторов, Ж образует пленку, препятствующую движению обедненного диффузионного слоя и частично увлекающую его вниз при падении капли. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 16035, 16036. С. Ж.

9476. **Полярографические коэффициенты диффузии. Ралфс** (Polarographic diffusion coefficients. Rulfs Charles L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 8, 2071—2074 (англ.)

Описана усовершенствованная методика определения коэфф. диффузии *D* полярографически активных в-в в присутствии избытка постороннего электролита с применением ячейки с диафрагмой. Величины *D* определялись в стеклянной ячейке, разделенной на два равных пространства пористой диафрагмой, при 25°. Конц-ия ионов измерялась в обоих пространствах ячейки полярографически. Значения *D* рассчитывались по предложенному ранее ур-нию (McBain J. W., Liu T. H., J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 59). Р-ры содер-

жали по 2 *ммоля/л* изучаемых катионов. Значения D (10^5 *см²/сек*) ионов Tl^+, Pb^{2+} и Cd^{2+} в 1 *M* KNO_3 равны соответственно 1,79; 0,67; 0,66; в 0,1 *M* KNO_3 1,67; 0,75; 0,76; в 0,1 *M* KCl 1,67; 0,75; 0,70. Точность определения D составляла $\pm 2\%$. Отмечается, что полученные результаты плохо согласуются с литературными данными (РЖХим, 1954, 42787). М. Е.

9477. Полярографическое поведение хлора. В л ч е к (Polarografické chování chloru. V l č e k A n t o n í n A.), Chem. listy, 1954, 48, № 10, 1469—1473 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 3, 662—666 (русс.; резюме нем.)

В 0,1 *M* Na_2SO_4 + 0,005 *M* H_2SO_4 или в 92%-ном р-ре H_2SO_4 Cl_2 дает несимметричную катодную волну, $E_{1/2}$ которой примерно на 10 *мв* более отрицателен, чем $E_{1/2}$ анодной волны Cl^- той же конц-ии. Волна Cl_2 примерно в 1,9 раза больше волны Cl^- при одинаковых конц-иях, что соответствует расходованию 2 электронов на одну молекулу Cl_2; $i_{пр}$ пропорционален конц-ии Cl_2. При увеличении конц-ии Cl_2 в 10 раз волна Cl_2 смещается в отрицательную сторону на 60 *мв*. При конц-ии $Cl_2 < 4\cdot10^{-4}$ н. на волне Cl_2 появляется нечеткая адсорбционная волна, равная по высоте адсорбционной волне Cl^- (РЖХим, 1955, 18422). В присутствии Cl_2 и Cl^- образуется анодно-катодная волна (АКВ), которая сдвигается при повышении конц-ии Cl^- и Cl_2 в 10 раз в отрицательную сторону на 100—110 *мв*. При данном отношении конц-ий Cl^- и Cl_2 $i_{пр}$ пропорционален общей конц-ии; $i_{пр}$ пропорционален конц-ии одной составной части при постоянстве конц-ии другой. При постоянной и меньшей $1,5\cdot10^{-3}$ *M* конц-ии Cl^- АКВ сдвигается в отрицательную сторону при увеличении конц-ии Cl_2. При постоянной конц-ии Cl_2 и конц-ии Cl^-, не превышающей $1,5\cdot10^{-3}$ *M* $E_{1/2}$ АКВ не зависит от конц-ии Cl^-, но при конц-ии $Cl^- \sim 2,3\cdot10^{-3}$ *M* анодная часть АКВ разделяется на две волны. При больших конц-иях Cl_2 на анодной волне имеется максимум, величина которого примерно равна $i_{пр}$ Cl^- той же конц-ии в отсутствие Cl_2. В конц. H_2SO_4 АКВ сдвигается в отрицательную сторону во всей исследованной области конц-ий Cl_2 и Cl^- ($5\cdot10^{-4}$—$6\cdot10^{-3}$ н.). Старые р-ры Cl_2 в кислой среде дают две катодные волны, из которых одна расположена непосредственно за волной растворения Hg, а вторая совпадает с волной, наблюдаемой в свежих р-рах Cl_2. Автор считает, что катодная волна в р-рах, содержащих Cl_2, соответствует восстановлению Hg_2Cl_2, образующейся при р-ции Hg_2^{2+} с ионами Cl^-, возникающими при восстановлении Cl_2. Ток восстановления Cl_2 компенсируется током растворения Hg, восполняющим расход ионов Hg_2^{2+}. Результаты исследования свидетельствуют о возможности полярографич. определения конц-ии хлорной воды и одновременного определения Cl_2 и HCl в их смеси в газах. С. Ж.

9478. Полярография три- и тетратионатов. М у р а я м а (Polarography of tri- and tetrathionates. M u r a y a m a T e i s u k e). 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts. Tohoku Univ., 1953, ser. 1, 37, № 1, 28—33 (англ.)

Исследовано полярографич. восстановление политионатов в атмосфере очищ. водорода при 25°. $S_3O_6^{2-}$ восстанавливается на фоне 0,1 н. KCl с $E_{1/2} = -1,66$ *в* (относительно насыщ. к. э.) и на фоне 0,1 н. $BaCl_2$ с $E_{1/2} = -1,26$ *в*; на последней волне имеется небольшой максимум, который легко подавляется 0,002% желатины. Волна $S_4O_6^{2-}$ на фоне 0,1 н. KCl плохо выражена и имеет высокий максимум; в присутствии желатины высота волны снижается, однако максимум сохраняется. На фоне 0,1 н. $BaCl_2$ наблюдается четкая волна $S_4O_6^{2-}$, причем небольшой максимум подавляется 0,01% желатины, а $E_{1/2}$ сдвигается в отрицательную сторону с повышением конц-ии $S_4O_6^{2-}$; $i_{пр}$ волн восстановления $S_3O_6^{2-}$ и $S_4O_6^{2-}$ пропорционален их конц-иям. На основании литературных данных по электропроводности политионатов (Hertlein H., Z. phys. Chem., 1896, 19, 287) рассчитаны коэфф. диффузии исследованных ионов и при помощи ур-ния Ильковича показано, что число электронов, участвующих в электродном процессе, равно 2. Автор приходит к заключению, что $S_3O_6^{2-}$ восстанавливается необратимо; восстановление $S_4O_6^{2-}$ протекает почти обратимо, однако процесс становится необратимым при более отрицательных потенциалах. Б. К.

9479. Восстановление ароматических галоидопроизводных на ртутном капельном электроде. Л е в и н Э. С., Ф о д и м а н З. И. Ж. физ. химии, 1954, 28, № 4, 601—612

Исследовано полярографич. поведение галоидопроизводных бензола (I) и нафталина (II) в 80%-ном этаноле на фоне четвертичных аммониевых солей и оснований. Для создания требуемого pH в р-ры добавлялись фосфорная или борная к-ты. Для более точного определения $E_{1/2}$ волн их значения сравнивались с $E_{1/2}$ контрольного в-ва — иона K^+ в том же р-ре. Все моно-Cl-, -Br- и -J-производные I и II (за исключением хлорбензола) дают четкие необратимые волны восстановления. Для производных II наблюдаются две волны (вторая — за счет восстановления самого II). Показано, что волны восстановления удовлетворяют ур-нию $E = E_{1/2} - (RT/\alpha F)\cdot\ln(i/i_{пр} - i)$ (1), где $\alpha \leqslant 1$. Величина α различна для разных в-в, на нее оказывает влияние природа катиона фона. $E_{1/2}$ волн не зависят от pH р-ра и конц-ии восстанавливающихся в-в; на $E_{1/2}$ производных I (в отличие от производных II) влияет природа катиона индифферентного электролита. Установлено, что если при перемене катиона фона $E_{1/2}$ становится отрицательнее, то одновременно уменьшается и α волны. $i_{пр}$ всех волн линейно зависят от конц-ий в-в. Величины $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.), α и D (10^5 *см²сек⁻¹*) на фоне 0,05 *M* $N(C_2H_5)_4^+$ при 25° равны соответственно для C_6H_5Br — 2,40; 0,28; 0,82; C_6H_5J — 1,67; 0,59; 0,74; 2-$C_{10}H_7Cl$ — 2,23; 0,91; 0,79; 2-$C_{10}H_7Br$—2,07; 0,70; 0,76; 2-$C_{10}H_7J$—1,60; 0,60; 0,57; 1-$C_{10}H_7Br$—2,03; —; 0,77; $C_6H_5CH_2Cl$ — 2,04; —; 0,49; II—2,48; —; —; *о*-, *м*- и *п*-дихлорбензолы дают одноступенчатые волны с $E_{1/2}$, равными соответственно — 2,587; —2,551 и — 2,562 *в*. Изомеры трихлорбензола дают по две волны, вторая из которых соответствует волне дихлорбензолов. У высших полихлорбензолов число волн всегда на 1 меньше числа атомов Cl; по мере увеличения числа атомов Cl в молекуле $E_{1/2}$ первой волны смещается на $\sim 0,3$ *в* в положительную сторону. Значения $E_{1/2}$: 1, 2, 4, 5-тетрахлорбензол — 1,95; — 2,23; и — 2,54 *в*; пентахлорбензол — 1,67; — 1,96; — 2,24; — 2,57 *в*; гексахлорбензол — 1,44; — 1,72; — 2,02; — 2,30; — 2,54 *в*. Высоты отдельных волн полихлоридов почти одинаковы. Показано, что наблюдаемая на опыте зависимость (1), а также влияние катионов фона могут быть объяснены на основе теории замедленного разряда при допущении, что медленной стадией процесса является р-ция $RX + e \rightarrow R^{\cdot} + X^-$. На основании анализа выведенного кинетич. ур-ния пока-

зано, что в пределах одного и того же класса соединений $E_{1/2}$ может служить мерой подвижности соответствующего атома или группы. В частности из значений $E_{1/2}$ следует, что в ядре **II** галоид более подвижен, чем в ядре **I**, что у изомеров дихлорбензола подвижность хлора возрастает в последовательности *о*-, *п*- и *м*-дихлорбензол; эти выводы находятся в согласии с данными органич. химии. С. М.

9480. Влияние заместителей на полярографическое поведение бензальдегидов. Холлек, Марсен (Der Substituenteneinfluß auf das polarographische Verhalten von Benzaldehyden. Holleck Ludwig, Marsen Horst), Z. Elektrochem., 1953, **57,** № 10, 944—955 (нем.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1954, 30371) исследовано полярографич. поведение бензальдегида (**I**) и его производных с заместителями (соответственно в *о*-, *м*- и *п*-положениях): -CH_3 (**II, III, IV**); -Cl (**V, VI, VII**); -$OCOCH_3$ (**VIII, IX, X**); -NO_2 (**XI, XII, XIII**); -J (**XIV, XV, XVI**); -CHO (**XVII, XVIII, XIX**); -COOH (**XX, XXI, XXII**); -NH_2 (**XXIII, XXIV, XXV**), -$NHCOCH_3$ (**XXVI, XXVII, XXVIII**); -OH (**XXIX, XXX, XXXI**); -Br (**XXXII, XXXIII, XXXIV**), -OCH_3 (**XXXV, XXXVI, XXXVII**), а также *п*-CN-**I** (**XXXVIII**), ванилина (**XXXIX**), *о*-**XXXIX** (**XXXX**), пиперональя (**XXXXI**), 2-OH-4-NO_2-**I** (**XXXXII**) и 2—3-$(CH_3O)_2$-**I** (**XXXXIII**). Полярограммы снимались в буферных р-рах с pH 0,5—13 при 20°. В общем случае при восстановлении группы CHO в кислой среде наблюдается одна волна, $E_{1/2}$ которой зависит от pH по ур-нию: $E_{1/2} = -a - b$ pH. В умеренно-кислых р-рах появляется вторая волна, $E_{1/2}$ которой не зависит от pH. При переходе к нейтральным р-рам обе волны сливаются в одну, причем в щел. р-рах $E_{1/2}$ этой волны перестает зависеть от pH. Полярографич. поведение **II — VII** такое же, как и **I**. В случае **VIII—X** сразу же после приготовления р-ров их поведение аналогично **I**, однако при pH>6 с течением времени вследствие гидролиза волна начинает раздваиваться. Более положительная волна, уменьшающаяся со временем, отвечает восстановлению **VIII—X**, отрицательная — продуктам гидролиза (соответственно **XXIX—XXXI**). Суммарная высота волн остается постоянной. Из скорости уменьшения высоты первой волны найдены константы скорости гидролиза при 20°: $K_{VIII} = 37\,800$ (pH 6,4); $K_{IX} = 3{,}04$ (pH 11); $K_{X} = 47{,}3$ (pH 9,9). У **XI—XIII** перед восстановлением группы CHO восстанавливается группа NO_2. **XI** во всем диапазоне pH имеет три волны с общим $n = 8$. При pH 5—8 наблюдается слияние второй и третьей волн и снижение их $i_{пр}$. Это объяснено внутримолекулярным взаимодействием групп NHOH (образующейся из группы NO_2 в результате первой волны с $n = 4$) и *о*-CHO с образованием невосстанавливаемого антранила. **XII** в сильнокислых р-рах дает четыре волны с *n*, равными соответственно 4, 2, 1, 1. Первая волна соответствует восстановлению до группы NHOH; вторая — до NH_2, две последние — до CH_2OH. С ростом pH вторая волна **XII** падает, две последние сливаются вместе, так что в нейтральном и щел. р-рах наблюдаются две волны с $n = 4$ и 2: первая отвечает восстановлению до группы NHOH, вторая — до CH_2OH. **XIII** дает три волны с общим $n = 8$ при всех pH, в том числе последняя с $n = 2$ отвечает восстановлению группы CHO. Поведение **XIV—XVI** напоминает поведение **I**, хотя присутствие J сдвигает волны в отрицательную сторону и вслед за волной группы CHO появляется волна восстановления J, не зависящая от pH. **XVIII** дает нормальные волны. В кислой среде первая волна отвечает восстановлению обеих групп CHO до бирадикала, вторая — до гликоля. В щел. среде восстановление идет до полимерно-связанных гидробензоинов. Поведение **XVII** и **XIX** осложнено образованием хиноидных структур и гидратацией в водн. р-рах. Установлено, что **XVII** и **XIX** присутствуют в р-ре в виде двух восстанавливающихся форм. **XXI** в кислых р-рах дает обычные две волны, отвечающие восстановлению недиссоциированной **XXI** через радикал до *м*-оксиметилбензойной к-ты, в щел. среде $i_{пр}$ ионов **XXI** с ростом pH падает, достигая предела при pH 12, соответствующего восстановлению до аниона гидробензоиндикарбоновой к-ты. В области pH 5—8 волна (при сохранении суммарной высоты) раздваивается, что отвечает раздельному восстановлению недиссоциированных молекул и анионов **XXI**. **XX** и **XXII** в кислых р-рах, в отличие от других производных **I**, дают лишь по одной волне с $n = 2$, что объяснено их хиноидной структурой. В интервале pH 5—8 за счет раздельного восстановления молекул и анионов **XX** и **XXII** ($E_{1/2}$ анионов — отрицательнее) волна раздваивается. высота первой волны падает, второй — возрастает с увеличением pH. Полярографич. кривая диссоциации сдвинута на ~2,5 единицы в сторону более высоких pH по сравнению с истинной кривой диссоциации; это объяснено рекомбинацией анионов и H^+ в приэлектродном слое, приводящей к увеличению $i_{пр}$ первой волны за счет $i_{пр}$ второй (Brdička R., Coll. Czech. Chem. Comm., 1947, **12,** 212). При pH>10 **XX** и **XXII** дают по две волны, из которых первая с $n = 1$ соответствует восстановлению группы CHO, вторая приписана восстановлению группы COOH. **XXIII** в кислых р-рах восстанавливается одноступенчато до соответствующего *о*-аминоспирта. С ростом pH $i_{пр}$ **XXIII** падает, и в щел. среде восстановление **XXIII** происходит до гидробензоина. При pH 5—8 волна **XXIII** раздваивается: первая отвечает восстановлению катиона, вторая — свободного амина. Поведение **XXIX, XXX** и **XXXI** аналогично поведению **I**. Ожидаемое расщепление волны из-за кислотного характера **XXIX—XXXI** не наблюдается вплоть до pH 13. Двузамещенные производные **XXXIX—XXXXIII** ведут себя аналогично монозамещенным. Для изученных в-в приведены значения $E_{1/2}$ при pH 13, а также экстраполированные к pH 0, значения сдвига $E_{1/2}$ при изменении pH на 1 и значения $E_{1/2}$ вторых волн, не зависящих от pH и наблюдаемых в умеренно-кислых р-рах. Показано, что природа заместителя в *м*-положении не влияет на $E_{1/2}$; для *о*-положения заместители располагаются в ряд (по мере увеличения $E_{1/2}$): $CHO < COOH < Cl < Br < J < CH_3 < OCOCH_3 < NHCOCH_3 < OCH_3 < NH_2 < OH$; для *п*-положения: $CHO < COOH < CN < Cl < Br < J < H < CH_3 < OCOCH_3 < NHCOCH_3 < NH_2 < OCH_3 < OH$. Указано, что некоторые отклонения в поведении *о*-изомеров с группами OH, NH_2, $NHCOCH_3$ и COOH вызваны образованием внутримолекулярной водородной связи. Приведены дипольные моменты (μ) изученных в-в; показано, что между μ и $E_{1/2}$ нет четкого параллелизма. См. также реф. 9086. С. М.

9481. Применение правила Гамметта к полярографическому восстановлению альдегидов. Грабовский (Zastosowanie reguły Hammetta do polarograficznej redukcji aldehydów, Grabowski Zbigniew R.), Roczn. chem., 1954, **28,** № 3, 513—515 (польск.; резюме англ.)

$E_{1/2}$ первой волны восстановления замещенных бензальдегидов (РЖХим, 1954, 30371; реф. 9480) удовлетворяют правилу Гамметта особенно хорошо в щел. р-рах (pH 13). Показано, что для водн. р-ров, содержащих 5% CH_3OH, опытные данные описываются

ур-нием $E_{1/2} = -1{,}408 + 0{,}333\sigma$ *в* (насыщ. к. э.) со средним разбросом точек $\pm 0{,}024$ *в*. Предложены два возможных объяснения причин применимости правила Гаммета: либо процесс восстановления $RCHO + e \rightarrow \rightarrow R\dot{C}HO^-$ необратим и тогда электродная р-ция является стадией, определяющей скорость всего процесса, либо этот процесс обратим. Автор считает второе объяснение более вероятным. На обратимость восстановления указывают величина наклона волны *м*-сульфобензальдегида (53 *мв*) и отсутствие влияния добавок желатины на $E_{1/2}$ *n*-диметиламинобензальдегида.
С. Ж.

9482. **Полярографическое изучение кислородсодержащих соединений. Ангидриды кислот. Риччиути, Уиллиц, Найте, Суэрн** (Polarographic studies of oxygen-containing compounds. Acid. anhydrides. Ricciuti Constantine, Willits C. O., Knight H. B., Swern Daniel), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 6, 933—935 (англ.)

Ангидриды полярографически исследовались на фоне 0,3 *M* LiCl; р-рителем служила смесь метилового спирта и бензола (1 : 1). Малеиновый, аконитовый, цитраконовый, фталевый, бензойный и кротоновый ангидриды имеют $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.), равные соответственно —0,72; — 0,77; —0,84; —1,12; —1,62 и —1,62 *в*. Показано, что соответствующие к-ты (за исключением малеиновой) либо не восстанавливаются, либо дают волны, $E_{1/2}$ которых сильно отличаются от $E_{1/2}$ ангидридов. Ангидриды, не содержащие двойных связей, не восстанавливаются. $i_{пр}$ восстановления ангидридов пропорциональны конц-иям. Показано, что можно определять ангидриды в их смесях с точн. $\pm 4\%$.
Я. Г.

9483. **Полярографическое поведение теноилтрифторацетона (ТТА) и родственных соединений. Разложение ТТА щелочью. Образование комплексов ТТА с боратом. Аналитическое определение ТТА. Элвинг, Каллахан** [Polarographic behavior of thenoyltrifluoroacetone (TTA) and related compounds. Alkaline cleavage of TTA. Complexation of TTA with borate. Analytical determination of TTA. Elving Philip J., Callahan Clarence M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2077—2082 (англ.)

При восстановлении 2-теноилтрифторацетона (ТТА) наблюдаются две полярографич. волны в присутствии хлоридных, ацетатных или аммиачных буферных р-ров; при pH 1,0 значения $E_{1/2}$ равны —0,78 и —0,92 *в* (насыщ. к. э.). В случае теноилацетона (I) $E_{1/2}$ равны —1,25 и —1,45 *в* (pH 8,2); для трифторацетилацетона (II) наблюдается одна волна ($E_{1/2} = -1{,}22$ *в* при pH 5,0); только одна волна наблюдается также в случае ацетилтиофена (III) (—0,96 *в* при pH 1,0), ацетилацетона ($E_{1/2} = -1{,}21$ *в* при pH 8,2), ацетона ($E_{1/2} = -1{,}44$ *в* при pH 8,2) и метилэтилкетона ($E_{1/2} = -1{,}43$ *в* при pH 8,2). $E_{1/2}$ ТТА становятся более отрицательными с ростом pH до 9. Аналогичная зависимость $E_{1/2}$ от pH наблюдается также для **I**, **II** и **III**, что указывает на сходство механизмов восстановления этих в-в. Сравнение полярографич. поведения ТТА и родственных соединений показывает, что первая волна восстановления ТТА вызвана восстановлением карбонильной группы, смежной с группой CF_3, причем скорость процесса определяется превращением гидратированного ТТА в восстанавливаемую енольную форму. Вторая волна соответствует восстановлению карбонильной группы теноила до пинакона или спирта в зависимости от pH. В щел. среде первая волна соответствует восстановлению ТТА до пинакона, вторая — до спирта. При полярографич. определении ТТА в р-рах, содержащих 1% этанола и 0,2—1,2 ммоля ТТА/*л*, $i_{пр}$ пропорционален конц-ии ТТА, которая может быть определена как по сумме волн, так и по каждой волне в отдельности. Чувствительность метода растет с pH, однако в щел. среде происходит разложение ТТА, ускоряющееся с ростом pH. Для полярографич. определения ТТА рекомендуется применение аммиачного буферного р-ра с pH 8,2 или ацетатного буферного р-ра с pH 5,2. Исчезновение первой волны восстановления ТТА в боратном буферном р-ре обусловлено, по мнению авторов, образованием комплекса с боратом за счет карбонильной группы, соседней с группой CF_3.
И. Р.

9484. **Метод дифференцированной полярографии на твердых электродах. Кудра О. К.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1954, **15**, 189—201

Дано обоснование и приведены примеры применения предложенного автором ранее (Ж. физ. химии, 1937, 9, 286; Записки Інст. хім., 1937, № 1) метода, основанного на сочетании с одним большим анодом набора катодов разных поверхностей *S* и позволяющего при наличии поляризуемого анода обнаруживать катодные процессы путем сравнения получаемых поляризационных кривых. При исследовании 5%-ного р-ра $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ обнаружены 3 напряжения разложения (1,5; 2,5 и 3,2 *в*), соответствующие, по мнению автора, трем разным катодным процессам — выделению плотного гладкого осадка Cu, черного рыхлого осадка Cu и выделению водорода (*S* анода 234 *мм*², *S* катодов 234, 31, 15 и 6 *мм*²). При исследовании р-ра 5% $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ + 5% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ обнаружены 3 напряжения разложения (1,6; 2,2 и 2,7 *в*), соответствующие выделению Cu, Cd и образованию черного рыхлого катодного осадка. Рассмотрены примеры применения описанного метода для решения ряда теоретич. вопросов. Показано, что при электролизе р-ра $AlBr_3$ в C_2H_5Br (в интервале отношений числа молей $AlBr_3$ и C_2H_5Br от 0,002 до 0,10) наблюдаются 2 напряжения разложения (1,4—1,8 *в* и 2,1—2,5 *в*); в более разб. р-рах наблюдается только первое напряжение разложения, в более конц. р-рах — только второе.
Г. Т.

9485. **Исследование разложения газообразного аммиака в тихом разряде. I. Миядзаки, Такахаси** (無聲放電によるアンモニアガスの分解反應に關する研究. 第1報. 宮崎正蔵，高橋サク)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 1054—1057 (япон.)

Изучена зависимость скорости разложения NH_3 в тихом разряде от давления NH_3 и от силы тока разряда. В начальной стадии разложения NH_3 этот процесс подчиняется ур-нию 1-го порядка. В дальнейшем скорость разложения замедляется под действием продуктов р-ции.
В. Л.

9486. **О напряжениях зажигания разряда в алифатических углеводородах. Кроу, Брагг, Шарбо** (On the electric strengths of aliphatic hydrocarbons. Crowe R. W., Bragg G. K., Sharbaugh A. H.), J. Appl. Phys., 1954, **25**, № 3, 392—395 (англ.)

По мнению авторов, то обстоятельство, что закон Пашена, согласно которому напряжение зажигания газового разряда *V* является функцией произведения $p\delta$ (p — давление, δ — расстояние между плоскими электродами), не выполняется при высоких давлениях (Hippel J. Appl. Phys., 1937, **8**, 815), объясняется изменением механизма рассеяния энергии электронами: при высоких давлениях, в частности, в конденсированных фазах, энергия электронов передается в основном колебательным уровням молекул. Анализ размер-

ностей для "этого случая" приводит к линейной зависимости между V/δ и плотностью фазы d. Этот вывод экспериментально проверен для жидких углеводородов: *н*-пентана, *н*-гексана, *н*-гептана, *н*-октана, *н*-декана, *н*-додекана, *н*-гексадекана, смеси *н*-декана с минер. маслом и для минер. масла ($d = 0{,}867$). Применялся анод из нержавеющей стали и Hg-катод. Найдена линейная зависимость между V/δ и d. Для случая *н*-гептана изучена также зависимость V/δ от т-ры (25, 50 и 70°) и показано, что эта зависимость целиком объясняется температурной зависимостью d. И. З.

9487 Д. Распространение диффузионной теории положительного столба на электроотрицательные газы. Флюгге (Erweiterung der Diffusionstheorie der positiven Säule auf elektronegative Gase. Flügge Walter. Diss. Math.-naturwiss. F., Greifswald, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 65 (нем.)

См. также: Электроосаждение мет. 10376, 10386. Коррозия 11652—11655, 11657, 11658, 11738. Полярография 9086, 9365, 9584, 10033, 10092, 10133, 10163, 10222, 10913, 11482, 11531, 3693Бх. Хим. источники тока 10360. Электропроводность 9146, 9432, 9433, 9438, 9502, 3087Бх. Методика электрохимических измерений 9436, 10051, 10052, 10221, 10222. Газовая электрохимия 9220, 10060, 10061, 10063, 10097. Др. вопр. 9235, 9279, 9284, 9289, 9444, 9500, 9533, 10144, 10363

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

9488. Поверхностное натяжение в ионных кристаллах. Николсон (Surface tension in ionic crystals. Nicolson M. M.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1175, 490—510 (англ.)

Описан расчет поверхностного натяжения γ в ионных кристаллах (ИК) типа NaCl, сделанный для грани куба (100). На основании выведенных автором ф-л оценивается доля, вносимая в γ кулоновскими, отталкивательными и ван-дер-ваальсовыми силами, а также взаимодействием ион-диполь и диполь-диполь. Полученные для γ значения в ~ 5 раз больше приведенных в литературе значений поверхностной энергии ИК. Для проверки проведено эксперим. определение γ для кристаллов NaCl и MgO. С этой целью использовался тот факт, что в кристалликах солей, размером в несколько сот А, γ приводит к уменьшению параметров решетки на величину, превышающую ошибку при рентгенографич. определении параметров. Размеры кристалликов для рентгеновского анализа определялись при помощи электронного микроскопа и по расширению спектральных линий. Кристаллики получались в условиях, обеспечивающих отсутствие адсорбированных газов, которые сильно искажают результаты опытов. Найденные изменения параметров решетки MgO и NaCl в 1,5—3,5 раза меньше, чем рассчитанные по γ. В. С.

9489. К теории квантовых жидкостей. I. Поверхностное натяжение и напряжение. Тода (On the theory of quantum liquids. I. Surface tension and stress. Toda Morikazu), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 7, 512—517 (англ.)

Методами теории возмущений найдено соотношение, выражающее поверхностное натяжение через след матрицы плотности одноатомной жидкости. Получен квантовомеханич. аналог тензора напряжения. Обсуждаются поверхностные явления в идеальных газах. Н. Ф.

9490. Ортобарическое поверхностное натяжение и термодинамические свойства поверхностей жидких 1-алкенов от C_6 до C_{16}, *н*-децилциклопентана, *н*-децилциклогексана и *н*-децилбензола. Джаспер, Керр (The orthobaric surface tensions and thermodynamic properties of the liquid surfaces of a series of 1-alkenes, C_6 to H_{16}, and of *n*-decylcyclopentane, *n*-decylcyclohexane and *n*-decylbenzene. Jasper Joseph J., Kerr E. Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 10, 2659—2661 (англ.)

В приборе, описанном в предыдущей работе (РЖХим, 1954, 35704), методом капиллярного поднятия измерено поверхностное натяжение γ указанных в заголовке в-в при т-рах $t = 0$—100° с интервалом в 10°. Используя выведенное в указанной работе ур-ние Клапейрона для двумерного пространства, авторы рассчитали энтропию S, теплоту Q и энтальпию H образования поверхности. Найдено, что в исследованном температурном интервале S и H не зависят от t, а Q линейно возрастает с t. А. Г.

9491. О температурной зависимости поверхностного натяжения жидкостей. Рыков В. И., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1954, **14**, 37—43

Автор представляет ур-ние Гиббса—Гельмгольца для поверхности жидкости в форме, учитывающей увеличение поверхности благодаря термич. расширению: $U = F - T(dF/dT) + {}^2/_3 F\alpha T$, где U — полная поверхностная энергия, принимаемая постоянной, и α—коэфф. термич. расширения. Это ур-ние решается методом последовательных приближений. Нулевое приближение (α=0) приводит к уравнению Этвеша. Дальнейшее приближение достигнуто путем использования ур-ния Гольдгаммера (Goldhammer D. A., Z. phys. Chem., 1910, **71**, 577), которое для т-р, далеких от критической $T_{кр}$, приобретает вид: $\alpha(T_{кр} - T) = {}^1/_3$. В первом приближении получается ур-ние, сходное с ур-нием Рамзая—Шильдса. Во втором приближении найдено ур-ние: $\sigma = 2\sigma_p(T/T_{кр})[(T_{кр} - T)/T]^m$, где σ_p — значение σ при $T = {}^1/_2 T_{кр}$, $m = 1{,}15$—$1{,}20$. В действительности для C_6H_5Cl m=1,120, для $C_6H_5CH_3$ m=1,118; для ассоциированных жидкостей $m < 1$, что пока не находит объяснения. Б. Т.

9492. Определение поверхностного натяжения твердых восков и парафина по уменьшению их прочности при смачивании. Сато (The weakening effect on paraffin and waxes with its application for determining their surface tensions in solid state. Sato Mizuho), Arkiv. fys., 1955, **9**, № 4, 335—339 (англ.).

В развитие ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 54764) определено уменьшение ΔF прочности на изгиб F пластинок из парафина, пчелиного и японского восков толщиной 1,5—3 *мм* при смачивании их различными жидкостями (метанолом, водн. р-рами этанола, веретенным маслом, муравьиной и *н*-масляной к-тами, глицерином и водой). В общем и целом ΔF возрастает при убывании поверхностного натяжения σ смачивающей жидкости. Следуя теории Бенедикса (Benedicks C., Härdén R., Arkiv fys., 1951, **3**, № 22, 407), согласно которой F делается равной нулю при равенстве σ твердого тела и смачивающей жидкости, автор соединяет на графике (F, σ) точки, соответствующие сухим пластинкам (σ=0) и смоченным метанолом (дающим максим. эффект), прямой, продолжает ее до пересечения с осью σ и принимает, что точка пересечения определяет σ твердого тела. Таким путем для парафина, пчелиного и японского восков получены соответственно следующие значения σ (в *дн/см*): 46,1; 45,1 (при 8—10°) и 59,6 (при 14°). Н. Ф.

9493. Эффект смачивания и поверхностное натяжение твердых тел. [1]. Поверхностное натяжение каменной соли и мелков. [2]. Уменьшение модуля Юнга закаленной углеродистой стали при смачивании

и использование этого эффекта для определения поверхностного натяжения. Сато (Studies on the wetting effect and the surface tension of solids. [1]. The surface tensions of rock salt and chalks. [2]. The weakening effect on the Young's modulus of quenched carbon steel with its application for determining the surface tension. Sato Mizuho), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 5, 377—379; № 10, 965—969 (англ.)

[1]. По уменьшению прочности на изгиб пластинок каменной соли толщиной ~ 3 *мм* при смачивании их этиловым эфиром определено поверхностное натяжение σ NaCl при 18°: 147,6 *дн/см* в удовлетворительном согласии с теоретически вычисленным Борном и Штерном (Born M., Stern O., Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1919, **48**, 901) значением 150,2 *дн/см*. Для мелков из $CaCO_3$ найдено аналогично $\sigma = 160,0$ *дн/см*, а для мелков из гипса 118,3 *дн/см* (в обоих типах мелков содержатся органич. связующие в-ва).

[2]. Описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 54764) определено уменьшение модуля Юнга E пластинок из закаленной углеродистой стали толщиной 0,637 *мм* при смачивании их метанолом, глицерином и водой. E линейно убывает с возрастанием поверхностного натяжения смачивающей жидкости (при смачивании водой уменьшение E достигает ~ 20%). Отсюда указанным в цитированной работе способом автор нашел для поверхностного натяжения стали значение 350 *дн/см* при 18—20°, в хорошем согласии с результатом, полученным Бенедиксом (см. предыдущую ссылку) тем же способом. Н. Ф.

9494. **О скорости смачивания. Шефер** (Probleme der Netzgeschwindigkeit. Schäfer Karl), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 4, 273—282 (нем.)

Скорость смачивания жидкостью пучка волокон, служащего моделью ткани, зависит от скорости проникновения жидкости в капиллярные полости между волокнами, определяемой величиной поверхностного натяжения σ и краевого угла. Для р-ров смачивателей (С) большую, часто решающую роль играет скорость создания равновесного адсорбционного слоя молекул С на вновь создаваемых поверхностях раздела волокно/р-р и на поверхности пузырьков воздуха между волокнами. Как показано ранее (Bartholomé E., Schäfer K., Melliand Textilber., 1950, **31**, 487), на вновь образованной поверхности р-ра С σ лишь медленно, в течение минут и часов, падает от σ_{H_2O} до равновесного статич. значения. Зависимость поверхностного давления $F = \sigma_{H_2O} - \sigma$ от времени t описывается эмпирич. ур-нием $F = a/[(b/t^{1/2}) + 1]$ (1), где a и b — постоянные, зависящие от природы и конц-ии С. Соотношение (1) можно получить теоретически, при некоторых упрощениях, из ур-ния для скорости диффузии молекул С из объема р-ра в поверхностный слой (Ward A. F. H., Tordai L., J. Chem. Phys., 1946, **14**, 453) и из выведенного автором ранее (Schäfer K., Kolloid-Z., 1951, **124**, 15) ур-ния состояния поверхностного слоя С $F(A-J)=LkT$ (2), где A — площадь, приходящаяся на 1 молекулу в слое, J — собственная площадь молекулы, L — постоянная, характеризующая степень отклонения слоя от газового состояния (для полуидеального двумерного газа $L = 1$). Постоянные a и b выражаются ф-лами $a = F_0$ и $b = F_0\pi^{1/2}/2c_0LkTD^{1/2}$ (3), где c_0 — конц-ия р-ра С, F_0 — равновесное значение F, D — коэфф. диффузии С. Скорость установления равновесного значения σ, а следовательно, и скорость смачивания, определяются отношением $a : b$, т. е. при постоянных конц-ии и т-ре пропорциональны $LD^{1/2}$. Ур-ние (1) с постоянными, полученными из (3), удовлетворительно описывает эксперим. результаты, полученные с додецилполигликолевым эфиром. Скачок потенциала в поверхностном слое не играет, по крайней мере для неионогенных С, существенной роли в процессах смачивания. И. С.

9495. **Об энергетике моющего действия при отмывании маслянистых загрязнений. Клинг, Ланге** (Zur Energetik des Waschvorganges bei öligen Anschmutzungen. Kling W., Lange H.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 1, 1—5 (нем.)

Проведенный Клингом и Коппе (Kling W., Koppe H., Melliand Textilber., 1949, **30**, 23) расчет работы отмывания маслянистых загрязнений для случая полного самопроизвольного смачивания загрязненных поверхностей и отделения масла применен авторами к случаю частичного смачивания — до образования конечного равновесного краевого угла θ. Выведено ур-ние для остаточной работы отмывания A, т. е. работы, требующейся для перехода от «остаточного» смачивания до полного отделения масла. Для эксперим. проверки ур-ния проведены измерения θ и межфазного поверхностного натяжения σ для систем: стекло—парафиновое масло — р-р додецилсульфата Na и перлон (фольга) — парафиновое масло — р-р додецилсульфата Na. Показано, что анионактивные моющие в-ва снижают величину A, причем A уменьшается с возрастанием θ и с уменьшением σ. Указано, что величина A, характеризующая влияние моющих в-в на работу полного удаления маслянистых загрязнений, не может служить характеристикой скорости процесса смачивания. М. Л.

9496. **О капиллярном поднятии жидкости в фильтровальной бумаге. Ойкава** (On the capillary-rise of liquid in filter paper. Oikawa Goro), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 80—88 (англ.)

Измерена скорость подъема жидкостей: воды, метанола, этанола, *н*-бутанола, лед. уксусной к-ты и др. в фильтровальной бумаге различных сортов. Основное затруднение в опытах заключается в точном определении начального момента подъема. Если исправлены ошибки, возникающие при установлении начального момента, подъем жидкости описывается ф-лой $h^2 = Kt$ (1), где h — высота подъема в момент t, K — капиллярная константа фильтровальной бумаги. Ф-ла (1) может быть выведена из общего теоретич. ур-ния для скорости капиллярного подъема (Rucas R., Kolloid-Z., 1918, **23**, 15) в предположении, что h значительно меньше равновесного значения h_0. При длительных опытах или для очень быстро фильтрующих бумаг условие $h \ll h_0$ уже не соблюдается, так как h велико или, соответственно, мало h_0. В этих случаях кривые (h^2, t) вогнуты к оси t. И. С.

9497. **Мономолекулярные пленки 1,3,4-тиазол-2,5-*бис*-α-меркаптостеариновой и -меркаптолауриновой кислот. Рис, Робертс, Филдс** (Monomolecular films of 1,3,4-thidiazole-2,5-bis-α-mercaptostearic and -mercaptolauric acids. Ries Herman E., Jr, Roberts Edward N., Fields Ellis K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2574—2577 (англ.)

С помощью весов Ленгмюра сняты изотермы (π, A) для пленок 1,3,4-тиадиазол-2,5-*бис*-α-меркаптостеариновой (I) и-меркаптолауриновой (II) к-т, а также стеариновой к-ты (III) и эквимолярной смеси I и II (IV). Сжимаемость пленок I и II значительно выше, чем III (соответственно 0,0090; 0,0120 и 0,0019 *см/дн*). При высоких π пленки I и III весьма жестки, они разрушаются внезапно при 42 *дн/см*. Для IV разрушение наступает при том же давлении, значение A соответствует среднему арифметич. значению A компонентов смеси. Предельные значения A для I и III равны, соответственно, 52 и 18,5 Å². Полагая, что в поверхности раздела вода — воздух лежат обе карбоксильные группы и тиадиазоловое кольцо молекулы I, можно вычислить площадь, приходящуюся на 1 коль-

цо. Малая величина этой площади (15 A²) свидетельствует о компактности структуры у полярного конца молекул. Опыты с IV указывают на совместную плотную упаковку углеводородных цепей I и III. Прочность пленок II значительно меньше, чем у I, что объясняется более слабым взаимодействием цепей; разрушение их происходит уже при 23 *дн/см*, притом не внезапно, но постепенно. Однако при $\pi < 20$ *дн/см*, когда взаимодействие цепей еще не может проявиться, изотермы I и II почти совпадают. Б. Т.

9498. Исследование адсорбции и десорбции на жидких поверхностях. III. Десорбция мономолекулярных слоев. Тер-Минассян-Сарага (Étude de l'adsorption et de la désorption aux surfaces liquides. III. Désorption des couches monomoléculaires. Ter Minassian-Saraga Lisbeth, m-me), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 3, 181—200 (франц.)

С помощью поверхностного баростата исследована при постоянном поверхностном давлении π десорбция (Д) монослоев лауриновой и миристиновой к-т, а также влияние на Д т-ры и pH подкладки и π. Предположен следующий механизм Д: между монослоем и нижележащей очень узкой зоной (толщиной ~ 1 *мм*) быстро устанавливается гиббсово равновесие, и Д регулируется, с одной стороны, диффузией молекул этой зоны вглубь подкладки и, с другой стороны, конвекционными токами жидкости, лимитирующими толщину диффузионного слоя. Наличие указанной зоны, расположенной непосредственно под конденсированным монослоем, доказано экспериментально для миристиновой к-ты. Сделан вывод, что устойчивость нерастворимых монослоев можно рассматривать как следствие их очень слабой Д. Указано, что исследование Д малорастворимых монослоев может найти широкое применение, напр. для определения константы диффузии и т. п. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 48599. М. Л.

9499. Адсорбция из бинарных растворов полностью смешивающихся жидкостей. Часть III. Поверхностные коэффициенты активности компонентов, адсорбированных из совершенных растворов. Элтон (Adsorption from binary solutions of completely miscible liquids. Part III. Surface activity coefficients of components adsorbed from perfect solutions. Elton G. A. H.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3813—3818 (англ.)

К адсорбции на поверхности раздела жидкость — воздух в случае идеальных бинарных р-ров применено ур-ние Гиббса: $n^s_B - (x_B/x_A)\, n^s_A = -(1/kT)\,(d\gamma/d\ln x_B)$ (1) (Guggenheim, Adam, Proc. Roy. Soc., 1933, A139, 219), дающее возможность рассчитать молярные доли x^s_B, x^s_A компонентов A и B в поверхностном слое по эксперим. значениям поверхностного натяжения γ и по объемным молярным долям A и B в середине р-ра x_A и x_B. n^s_A и n^s_B — число молекул A и B на 1 *см²* в поверхностном слое. Используя квазикристаллич. модель жидкости и применяя ее к совершенным р-рам с одинаковыми размерами молекул компонентов, автор получил следующие ф-лы: $f^s_B = x_B/x^s_B = (c + x_B)/(c+1)$, $f^s_A = x_A/x^s_A = (c + x_B)/c$ (2); $df^s_B/dx_B = 1/(c+1)$, $df^s_A/dx_A = -1/c$ (3), где c — функция т-ры. Для проверки теории по ур-нию (1) были рассчитаны f^s_A и f^s_B из опытных данных. Для систем: хлорбензол—бромбензол и $H_2O - D_2O$, удовлетворяющих принятым допущениям, найдено хорошее согласие с ур-ниями (2) и (3). Для систем: бензол — дихлорэтан и бензол — хлороформ, для которых выполняется закон Рауля, но теплота смешения не равна нулю и имеет место изменение объема при смешении, наблюдаются значительные отклонения от линейной зависимости f^s_A и f^s_B от x_B особенно при малых молярных долях компонента. Рассмотрена также адсорбция на границе раздела твердое тело — жидкость. Выведены ф-лы $f^s_B = (K + x_B)/(K+1)$ и $f^s_A = (K + x_B)/K$ (4), где K — эмпирич. константа. Теория применена к данным Киплинга и Тестера (Kipling, Tester, J. Chem. Soc., 1952, 4123) по адсорбции смеси бензол-дихлорэтан на угле и показано, что эксперим. кривые, вследствие отклонения системы от идеальности, не описываются простой теорией. Часть II см. J. Chem. Soc., 1952, 1955. А. Л.

9500. Поверхностные потенциалы алкилсульфатов с длинными цепями и их связь с устойчивостью дисперсных систем. Петика, Фью (The surface potentials of long chain sulphates and their relation to dispersion stability. Pethica B. A., Few A. V.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 18, 258—267 (англ.)

Сняты (π, A) и (ΔV, A)-диаграммы (ΔV — поверхностный потенциал) монослоев октадецилсульфата Na на р-рах NaCl и HCl. Значительное возрастание ΔV с ростом конц-ии NaCl при постоянных A указывает на проникновение ионов Na^+ в плоскость отрицательных сульфатных групп или за эту плоскость при большой плотности поверхностных зарядов и высокой ионной силе р-ра. Изменение π и ΔV при замене Na^+ на H^+ указывает, по мнению авторов, на стабилизацию монослоя водородными связями. Кривые (ΔV, A) монослоев октадецил- и додецилсульфата Na близки друг к другу и к кривой, теоретически вычисленной одним из авторов (РЖХим, 1956, 521) при помощи модифицированной изотермы Гиббса. Из полученных данных сделан вывод, что при конц-ии NaCl $> 0{,}3\,M$ устойчивость дисперсных систем, стабилизованных алкилсульфатами, должна резко уменьшиться. Вывод подтвержден опытами с пенами, суспензиями и эмульсиями, стабилизованными додецилсульфатом Na. Н. Ф.

9501. Взаимодействие сывороточного альбумина с полислоями жирных кислот, наращенными на твердой поверхности. Шер, Соботка (Interaction of serum albumin with built-up monomolecular layers of fatty acids. Sher Irving H., Sobotka Harry), J. Colloid Sci., 1955, 10, № 2, 125—138 (англ.)

При опускании стеклянной хромированной пластинки, на которую нанесен полислой стеариновой к-ты (I), в разб. р-р кристаллич. сывороточного альбумина (II) происходит р-ция между I и II, и толщина полислоя уменьшается. Экспериментально изучено влияние различных факторов на р-цию. Толщина полислоя до и после погружения пластинки в ванну с р-ром определялась с помощью интерферометра. Показано, что с увеличением исходной толщины полислоя число монослоев I, переходящих в р-р за одинаковое время, несколько уменьшается; площадь полислоя не влияет на скорость р-ции. Вначале взаимодействие I с II идет с постоянной скоростью, а затем при молярном отношении в р-ре I : II = 2,3—2,7 наступает насыщение. Скорость р-ции растет линейно с ростом конц-ии II до 0,03%, а затем медленнее и достигает максимума, определяемого скоростью диффузии. При повышении т-ры р-ция ускоряется, ln скорости линейно уменьшается с ростом $1/T$. Максим. скорость р-ции наблюдается при pH 6,6—8. Кроме I, с II реагируют лишь полислои пальмитиновой к-ты, а полислои высших предельных к-т не изменяются в р-ре II. Na-соли низших жирных к-т и азорубин уменьшают взаимодействие I с II, конкурируя с I, а ацетилтриптофан, гепарин и хондроитинсерная к-та не влияют на р-цию. Другие белки — сывороточный глобулин, овальбумин и пепсин — не реагируют с полислоями I. И. С.

9502. **Влияние температуры на электропроводность поверхностных пленок. Кришнамурти, Сринивасарао** (Effect of temperature on the electrical conductivity of surface films. Krishnamurti K., Srinivasarao K.), Research, 1955, **8**, № 5, S24—S25 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1954, 42772) изучено влияние т-ры t на электропроводность λ монослоя олеиновой к-ты (I) с плотной упаковкой молекул (т. е. разность между электропроводностью покрытой монослоем и чистой поверхности воды) в интервале 10—25°. Вначале λ уменьшается с ростом t, достигает минимума при 12,5°, а затем линейно возрастает с t. По мнению авторов, при 12,5°, т. е. на ~2,5° ниже нормальной т-ры плавления I, происходит плавление монослоя I. Минимум λ при т-ре плавления авторы объясняют различием в знаке температурного коэфф. электропроводности в жидких и кристаллич. телах. Аналогичные результаты получены с монослоями каприновой, миристиновой и лауриновой к-т. Н. Ф.

9503. **О понижении температуры плавления органических веществ в тонких слоях. Сообщение III. Карагунис** (Über eine Schmelzpunktserniedrigung organischer Substanzen in dünnen Schichten. III. Mitteilung. Karagounis Georg), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 3, 805—814 (нем.)

По описанному ранее (сообщение II, РЖХим, 1954, 42793) методу исследовано понижение т-ры плавления ΔT органич. в-в в тонком слое, нанесенном на поверхность твердого тела. Во всех исследованных случаях ΔT падает с увеличением толщины слоя d, достигая нуля в слое из 4—15 молекул (d=15—100А). Максим. величина ΔT ($\Delta T_{макс}$) α-нафтиламина на Ag равна 20°; в слое толщиной 15 молекул $\Delta T = 0$. Для 9-этилантрацена (I) на Ag $\Delta T_{макс} = 30°$; в слое толщиной 15 молекул $\Delta T = 0$. $\Delta T_{макс}$ зависит от природы твердого тела, но не зависит от его размеров. $\Delta T_{макс}$ является возрастающей линейной функцией числа π-электронов (n) органич. в-ва и увеличивается в ряду n-крезол, α-нафтиламин, салол, 9-этилантрацен, нанесенных на Sn. Кривые $\Delta T_{макс} = f(n)$ и $\Delta T_{макс}/T = f'(n)$ проходят через начало координат, а это означает, что у в-в, не содержащих π-электронов, эффект отсутствует. $\Delta T_{макс}$ для I, нанесенного на поверхность сплава Ag-Sn (типа Юма-Розери), зависит от состава сплава: $\Delta T_{макс}$ тем больше, чем менее заполнены бриллюэновские зоны электронного газа металла. Поэтому γ-фазы, образующиеся при содержании Sn 25—27 вес. %, с их максим. степенью заполнения бриллюэновских зон, не имеют свободных мест для π-электронов I, плотность электронов в тонком слое I почти не уменьшается и $\Delta T_{макс}$ сравнительно мало. В полупроводниках электроны тонкого слоя органич. в-ва могут размещаться в дефектных местах решетки, что также должно вызвать заметное понижение т-ры плавления. Н. П.

9504. **Понятие «неоднородной поверхности» в теориях адсорбции. Бонч-Бруевич В. Л., Волькенштейн Ф. Ф.**, Пробл. кинетики и катализа, 1955, **8**, 218—223

См. РЖХим, 1955, 9290.

9505. **О связи между химическим и сорбционным сродством. Хюттиг, Хертль** (Über die Beziehungen zwischen chemischer und sorptiver Affinität. Hüttig G. F., Härtl E.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 370—372 (нем.)

По измеренным изотермам адсорбции NH_3 на кристаллич. $BaCl_2$ (97,2, 85,4, 69,5°) и CaF_2 (48,2, 42,3, 32,9°) рассчитаны теплоты адсорбции, равные 24,6 и 29,3 *ккал/моль* соответственно и в пределах ошибок опыта совпадающие с вычисленными из хим. данных чистыми теплотами присоединения аммиака к ионам металла в решетке кристалла, т. е. с разностью между наблюдаемым тепловым эффектом р-ции между NH_3 и галогенидом металла и энергией, необходимой для растяжения решетки галогенида до состояния, отвечающего его аммиакату. Этот результат согласуется с ранее опубликованной теоретич. работой автора (РЖХим, 1955, 39848). З. В.

9506. **Сорбция газов на сублимированных пленках никеля. II. Адсорбция и разложение окиси углерода при низких давлениях. Часть I. Ода** (Sorption of gases on evaporated nickel films. II. Adsorption and decomposition of carbon monoxide at low pressures. Part 1. Oda Zenjiró), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 4, 281—284 (англ.)

При т-рах от —78 до +100° и давл. 10^{-6}—$5 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. исследована адсорбция CO на пленках Ni, сублимированных при 0° на поверхности стекла. Адсорбция CO происходит в 2 стадии: первая протекает необратимо, быстро, с почти не зависящей от степени покрытия θ скоростью, и адсорбция составляет ~80% от суммарной адсорбции; вторая стадия — медленная, обратимая. Показано, что экспоненциальное ур-ние кинетики сорбции, выведенное Еловичем и Жабровой (Ж. физ. химии, 1939, **13**, 1761, 1775) применимо ко второй стадии, но не к первой. Предполагая прямолинейную зависимость между энергией активации адсорбции CO на Ni E и θ, автор выводит приближенное ур-ние, формально совпадающее с ур-нием Еловича—Жабровой. Рассчитано, что E во второй стадии на ~3,3 *ккал/моль* больше, чем в первой. Согласно данным Бика (Beeck O., Advances in catalysis. Vol. II, New York Academic Press Inc., 1950, p. 151), теплота адсорбции CO на Ni до θ=0,85 почти постоянная и равна 35 *ккал/моль*, а затем резко убывает. Отсюда автор делает вывод, что эта величина и есть теплота адсорбции первой стадии. Дан механизм процесса адсорбции, основанный на предположении о существовании на поверхности двух типов активных мест с различными E. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 45604. З. В.

9507. **Исследование поверхности кварца и двуокиси германия. Миллер** (Oberflächenuntersuchungen an Quarz und Germaniumdioxyd. Miller Leonhard), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 2/3, 117—123 (нем.)

С целью установления связи между кол-вом воды ΔH_2O, термически десорбируемой с поверхности кварца (в интервале 100—750°) и двуокиси германия (100—600°), и вызванным этой десорбцией уменьшением адсорбции аммиака ΔNH_3, измерены (объемным методом при 25°) изотермы адсорбции и десорбции NH_3 до и после удаления водн. пленки с поверхности следующих адсорбентов (в скобках уд. поверхность в $м^2/г$): двух проб порошка горного хрусталя (4,1 и 7,8), аерогеля кремневой к-ты (150), силикагеля (330), кристаллической GeO_2 (~3,7) и (для сравнения) корунда (3,9). Найдено, что отношение $\Delta NH_3 : \Delta H_2O$ лежит в интервале 1—2, в связи с чем высказано предположение о существовании двух механизмов связывания NH_3 водной адсорбционной пленкой: 1) молекула H_2O связывается с поверхностью адсорбента водородным мостиком, образуя псевдо-OH-группу, адсорбирующую 1 молекулу NH_3; 2) молекула H_2O гидратирует поверхность SiO_2 (GeO_2) с образованием метакремневой (метагерманиевой) к-ты, две OH-группы которой связывают 2 молекулы NH_3. Исследование сорбционного гистерезиса, позволившее определить необратимо адсорбированные кол-ва NH_3, показало, что GeO_2 обладает более кислыми свойствами, чем SiO_2. В случае корунда адсорбция NH_3 почти не за-

висит от наличия адсорбционной пленки H_2O. Исследована также адсорбция CO_2 на SiO_2 и H_2S на SiO_2 и GeO_2. Адсорбция CO_2 очень мала и не зависит от покрытия SiO_2 водн. пленкой. Суммарная адсорбция H_2S на GeO_2 в $\sim$10 раз больше, чем на SiO_2. При покрывании поверхности слоем необратимо адсорбирующегося H_2S адсорбция NH_3 несколько уменьшается в случае SiO_2 и заметно возрастает в случае GeO_2. По мнению автора, в последнем случае образуются поверхностные группы SH, действующие аналогично группам OH. Эти данные подтверждают более кислый характер поверхности GeO_2. З. В.

9508. Рентгенографическое исследование поглощения воды пористым кварцевым стеклом. Лукеш (X-ray diffraction study of the absorption of water by porous vitreous silica. Lukesh Joseph S.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 7, 669—670 (англ.)

С помощью Г.—М.-счетчика в интервале $\sin\theta/\lambda$ 0,057—0,459 измерены кривые интенсивности I рассеяния рентгеновских лучей (K_α, медный антикатод) пористым кварцевым стеклом «Викор» (ПКС), сухим (I_1) и пропитанным водой (I_2). ПКС обладает пористостью 0,35, диам. пор равен 10—50 μ. Кривая ($I_2 - I_1$, $\sin\theta/\lambda$) весьма близка к кривой рассеяния для жидкой воды, откуда следует, что поглощенная ПКС вода находится в жидком состоянии, за исключением, возможно, монослоя на поверхности пор. З. В.

9509. Десорбция газа на катоде ионизационного манометра с холодного катода. Браун, Лек (Desorption of gas in the cold cathode ionization gauge. Brown E., Leck J. H.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, **6**, № 5, 161—164 (англ.)

В развитие ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 37511) исследована десорбция газов (He, Ne, Ar, Kr, H_2, N_2, O_2 и CO_2) с катода (из Ni, Mo и Al) ионизационных манометров с холодным катодом. Вначале измерялась сорбция газа на катоде при разряде в этом газе. Затем газ откачивался, впускался другой газ и с помощью масс-спектрометра измерялась скорость десорбции v первого газа после начала разряда. Такая десорбция с заменой одного газа другим происходит только при разряде. После начала разряда v быстро достигает максимума, а затем в течение 20—60 мин. экспоненциально спадает до нуля. v не зависит от приложенного напряжения (500—4000 *в*), от напряженности магнитного поля (300—600 *гс*) и состава газа (за исключением H_2). v зависит от силы разрядного тока I, но суммарное кол-во десорбируемого газа a от I не зависит; a приблизительно соответствует мономолекулярному покрытию катода, и этот слой устойчив при нагревании до 100°. Наблюденные явления одинаковы на всех исследованных электродах. Кроме адсорбции и десорбции на поверхности катода отмечено также поглощение газа по иному механизму, повидимому, вглубь катода, так как в этом случае газ не удаляется ни при ионной бомбардировке, ни при нагревании катода до 200°, а только при нагревании до высокой т-ры. Скорость поглощения по второму механизму зависит от состава газа при разряде и изменяется иначе, чем скорость поверхностной адсорбции. З. В.

9510. Новое уравнение скорости адсорбции. Кан (A new adsorption rate equation. Kwan Takao), Bull. chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 1, 69—70 (англ.)

Рассмотрено полученное автором эмпирически ур-ние скорости хим. адсорбции азота на железном катализаторе синтеза аммиака при 300÷500°: $\div dp/dt = k_a p\theta^{-\alpha} - k_d\theta^{\beta}$, где p — давление азота, θ — степень заполнения поверхности, k_a, k_d, α и β — постоянные. При $\theta < 0{,}025$ $\alpha = 0$; при $0{,}025 < \theta < 0{,}08$ $\alpha = 1{,}4$; при $\theta > 0{,}08$ $\alpha = 3{,}0$. Изотермы адсорбции подчиняются ур-нию Фрейндлиха с прерывными изменениями константы n, соответствующими изменениям α. Полученное ур-ние согласуется с литературными данными по скорости адсорбции водорода на Cu, C, Ni, ZnO, Cr_2O_3 и кислорода на $CuCr_2O_4$. А. Л.

9511. Исследование гистерезиса при сорбции полярных газов на нативных и денатурированных белках. Бенсон, Ричардсон (A study of hysteresis in the sorption of polar gases by native and denatured proteins. Benson Sidney W., Richardson Ryden L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2585—2590 (англ.)

На сорбционных весах Мак-Бена сняты при 25 и 40° изотермы сорбции H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, $(C_2H_5)_2O$, C_2H_5Cl и i-C_4H_9OH на нативном (НЯА) и денатурированном яичном альбумине, желатине и нативном альбумине плазмы быка. Во всех случаях на изотермах обнаружена вполне воспроизводимая в последовательных опытах гистерезисная петля (ГП), распространяющаяся на всю область p/p_s от нуля до единицы. При одинаковых p/p_s и т-ре быстрее других паров поглощается H_2O. Скорость десорбции, как правило, меньше скорости поглощения. Чем больше способность адсорбата к образованию водородных связей, тем больше площадь ГП L. Авторы полагают, что ГП может быть следствием деформации полипептидных цепей белковой молекулы, в результате чего полярные молекулы адсорбата легче образуют водородную или ионно-дипольную связь. После денатурации белков их суммарная сорбция A уменьшается, а L растет, что в противоположность общепринятой теории развертывания складчатых полипептидных цепей при денатурации белка свидетельствует о более компактной структуре денатурированных белков. При повышении т-ры A C_2H_5OH на НЯА и L уменьшаются. A растет с уменьшением размеров адсорбируемых молекул и с увеличением их способности к образованию водородных связей. Предложено эмпирич. ур-ние $L = (DV^\circ/7{,}4)^{0{,}5}$, связывающее L с площадью D под адсорбционной ветвью и молярным объемом сорбата V°. Вычисленное по ур-нию Гиббса — Дюгема кол-во рассеянной в одном гистерезисном цикле свободной энергии при сорбции C_2H_5Cl, H_2O, C_2H_5OH и CH_3OH при 25° на НЯА с мол. в. 42 000 равно соответственно 38, 66, 79 и 118 *ккал* на 1 моль белка. Эти значения располагаются в том же порядке, что и молярные величины DV° для этих в-в (1680, 6060, 7440 и 7520). З. В.

9512. К теории нижнего предела капиллярной конденсации. Хигути (A tentative theory for the inception limit of capillary condensation. Higuti Izumi), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика, хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1953, ser. 1, **37**, № 1, 142—148 (англ.)

Кратко изложена термодинамич. теория автора (Bull. Inst. Phys. Chem. Res., 1941, **201**, 130), рассматривающего с единой точки зрения спонтанное образование капелек жидкости в пересыщ. паре, возникновение центров кристаллизации в пересыщ. р-ре и начало капиллярной конденсации в пористых телах. Теория позволяет рассчитывать крит. относительное давление p/p_s, при котором начинается капиллярная конденсация (и гистерезис), и удовлетворительно согласуется с опытными данными по адсорбции H_2O, NH_3, SO_2, CS_2 и целого ряда органич. паров. Крит. значения p/p_s, как правило, заключены в пределах 0,2—0,4, а соответствующие крит. радиусы пор равны $\sim$10 Å и зависят от свойств сорбата. З. В.

9513. Капиллярная конденсация при сорбции паров непористыми порошкообразными адсорбентами. III. Влияние сорбата и типа упаковки на форму изотерм. Уцуги (無孔性粉末による蒸氣の收着現象に

おける毛管凝縮· 第3報· 吸着質及び塡充樣式の變化に伴なう等溫線の變化· 宇津木弘), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J.Chem.Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 6, 631—633 (япон.)

Установлено, что форма изотерм зависит от сорбата и от способа упаковки. Приведенное дополнение содержит замечание к предыдущей работе. Часть I и II, см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, 73, 395—397.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 2148. T. Katsurai.

9514. **Химическое изучение активного угля. II. О процессе активирования. Судзуки** (活性炭に關する化學的硏究 (第2報). 賦活過程について. 鈴木善郞), 日本學雜誌化, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 4, 389—392 (япон.)

Активный уголь получался из коры Sophora Japonica и картофельного крахмала самыми различными способами. Описаны свойства полученного продукта. Часть I см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, **73**, 478—481.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, 592. T. Katsurai.

9515. **Химическое исследование поверхности глинистых минералов. I. Сорбция аммиака и метанола на бентоните. Сато** (粘土鑛物表面の化學的硏究· 第1報· ベントナイトによるアンモニア及びメタノールの收着· 佐藤長英), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, 74, № 2, 167—170 (япон.)

При помощи кварцевых пружинных весов изучена сорбция NH_3 и CH_3OH на бентоните (Б) из района Аомори. Из изотерм сорбции вычислена методом БЭТ уд. поверхность Б, равная ~350 *м²/г*. Оценена также дифференциальная теплота сорбции. Как и в случае паров H_2O, на Б происходит внутрикристаллич. сорбция NH_3 и CH_3OH, обусловленная, по мнению автора, образованием водородных связей типа SiO...HO или SiO...HN.

Chem. Abstrs, 1953, 47, 9101. T. Katsurai

9516. **Химическое исследование поверхности глинистых минералов. II. Влияние нагревания на поглощение газов бентонитом. Сато** (粘土鑛物表面の化學的硏究· 第2報· ベントナイトの氣體收着に對する加熱處理の影響· 佐藤長英), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 3, 221—224 (япон.)

Сняты изотермы сорбции NH_3 (при 15 и 25°) и CH_3OH (при 20 и 25°) на исходном и обработанном слабым р-ром HCl бентонитах (Б), подвергавшихся нагреванию и обезвоживанию при т-рах 200—300° и выше. Показано, что по мере повышения т-ры и времени нагревания сорбция NH_3 и CH_3OH значительно уменьшается, хотя при этом не происходит изменения внутренней структуры вследствие удаления структурной воды. Так, напр., сорбция NH_3 при 15° на образце, прогретом 2 часа при 400°, во всем исследованном интервале давлений (0—700 *мм* рт. ст.) составляет ~40% от сорбции на образце, прогревавшемся 40 мин при 250°. Обезвоживание Б нагреванием в присутствии O_2, H_2O и H_2 при 200—500° существенно не изменяет структуры поверхности Б. На основании данных по сорбции, набуханию и pH взвеси Б автор предполагает, что нагревание при 200—300° не вызывает удаления структурной воды, а приводит к изменению внутрикристаллической структуры и к постепенному образованию (слабых) связей $—Si—O\overset{(H,\ Na)}{\cdots\cdots}O—Si—$ между слоями Б. З. В.

9517. **Гликолирование ориентированных глинистых минералов в парах. Брантон** (Vapor pressure glycolation of oriented clay minerals. Brunton George), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 1—2, 124—126 (англ.)

При набухании глинистых минералов, напр. монтмориллонитов в этиленгликоле, крупные органич. молекулы, проникая в кристаллич. решетку, увеличивают постоянную решетки, что может служить для идентификации этих минералов в сложных смесях. Лучшие результаты получаются при использовании образцов с ориентированными частицами. Чтобы при гликолировании не изменялась ориентация частиц, предлагается метод гликолирования в парах. Осажденный на стеклянной пластинке слой ориентированных частиц минерала размером <2 μ помещают на 1 час в закрытый сосуд над этиленгликолем, нагретым до 60°. После гликолирования в парах образец остается сухим, и ориентация частиц сохраняется. И. С.

9518. **Физико-химические процессы при активации силикатов группы монтмориллонита. Гутьеррес-Риос, Диос-Лопес-Гонсалес** (Aspectos fisico-quimicos sobre la activacion de los silicatos del grupo de la montmorillonita. Gutiérrez Rìos Enrique, Dios Lopez Gonzá-lez Juande), An. Real. Soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 7—8, 437—446 (исп.; резюме англ.)

Изучены изменения структуры и поверхностной активности при кислотной активации силикатов группы монтмориллонита. Ненабухающая поверхность растет при обработке к-той. Адсорбция судана красного из р-ра в бензоле растет при кислотной обработке и достигает максимума, когда силикат разложен к-той на 50%. Изучены условия получения активных продуктов из природных монтмориллонитов И. С.

9519. **Определение удельной поверхности порошков с помощью адсорбции из жидкой фазы. I. Вычисление удельной поверхности карбоната кальция по адсорбции стеариновой кислоты. II. Влияние адсорбата и растворителя. Суйто, Аракава, Аракава** (液相吸着法による粉體比表面積の測定· 第1報· ステアリン酸吸着による炭酸カルシウムの比表面積の求め方· 第2報· 吸着質及び溶媒の影響· 水渡英二, 荒川正文, 荒川照), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 6, 595—602 (япон.)

Часть I. Стеариновая к-та, растворенная в бензоле, адсорбировалась на $CaCO_3$ с различной степенью дисперсности, полученном из $Ca(OH)_2$ и CO_2. Уд. поверхность оценивалась по БЭТ. Полученные данные согласуются с результатами других методов.

Часть II. Результаты, полученные со стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и бензойной к-тами, с одной стороны, и с метиловым и гликолевым эфирами стеариновой к-ты, с другой стороны, совпадают. В качестве р-рителя лучше всего применять бензол. Н. Ф.

9520. **Адсорбция и хроматография жирных кислот на древесном угле. Кейсон, Гиллис** (Adsorption and chromatography of fatty acids on charcoal. Cason James, Gillies George A.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 4, 419—427 (англ.)

Сняты изотермы адсорбции на угле дарко G-60 для ряда насыщ. и ненасыщ. карбоновых к-т с прямой и разветвленной цепью из р-ров в 95%-ном этаноле. Установлены следующие закономерности: разветвление цепи снижает адсорбируемость А, причем этот эффект возрастает с увеличением длины боковой цепи или числа CH_3-групп. Положение боковой CH_3-группы в цепи слабо сказывается на А. А 2,3,4-триметил

гексадекановой к-ты значительно больше, чем к-ты с бо́льшим мол. весом — 4,8,12-триметилоктадекановой, что указывает на влияние положения метильных групп на А. Синтетич. 11(12)-октадециленовая к-та сорбируется значительно сильнее, чем олеиновая к-та, что связано, повидимому, не с различием в положении этиленовой связи, а с *цис-транс*-изомерией этих к-т. Для достижения наибольшей полноты разделения авторы предлагают комбинировать фракционированную перегонку с хроматографией. Предлагается способ вычисления кол-ва угля, достаточного для хроматографич. разделения к-т, исходя из данных об их статич. А. Описан несложный аппарат для хроматографич. разделения жирных к-т. На примере разделения стеариновой и пальмитиновой к-т показано значение кол-ва угля в колонке и лучшее разделение при элюировании абс. спиртом по сравнению с 95%-ным. В. А.

9521. **О стереохимических явлениях. I. Хроматография и стерические препятствия. Спирты и кетоны. Гастамбид** (Contribution á l'étude des phénomènes stéréochimiques. I. Chromatographie et empêchement stérique. Alcools et cétones. Gastambide Bernard), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 6, 842—854 (франц.)

Приведена сводка литературных данных по зависимости сорбируемости органич. молекул от их пространственного строения. Описано приготовление окиси алюминия с большой адсорбционной способностью и хроматографирование на ней *н*-дигексилкарбинола, дициклогексилкарбинола, их смесей, дибутил-, дипсевдобутил-, дигексил-, бутил-*н*-фенил- и псевдобутилфенилкетонов, ацетофенона и их смесей при промывке колонки петр. эфиром, бензолом, эфиром, ацетоном и спиртом. Подтверждена высказанная ранее гипотеза о влиянии на адсорбируемость пространственного экранирования функциональных групп (РЖХим, 1954, 28614; 1955, 13708): в элюате раньше появляются изомеры или гомологи с наибольшим стерич. препятствием. Однако некоторые из исследованных пар кетонов разделяются нечетко, вероятно, вследствие изменения их строения при адсорбции. Спирты разделяются более резко. Адсорбция алкилфенилкетонов (особенно ацетофенона) на окиси Al сопровождается обильным образованием продуктов конденсации, которые почти незаметны при адсорбции диалкильных кетонов. Для определения состава фракций наряду с рефрактометрией применялся метод измерения скоростей ацетилирования и образования оксимов. В. А.

9522. **Хроматография и геометрическая изомерия. Карасситти, Ранци** (Cromatografia ed isomeria geometrica. Carassiti Vittorio, Ranzi Aldo), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1955, 13, № 2, 35—36 (итал.)

Путем элюирования смесями ацетона с водой, при хроматографии на бумаге, успешно разделяются стереоизомеры комплексов 3-валентного кобальта: $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$, $[Coen_2Cl_2]Cl$, $[Coen_2(SCN)Cl]Cl$, $[Coen_2(NO_2)Cl]Cl$ и $[Coen_2(NH_3)Cl]Cl_2$. *Транс*-изомеры обладают большей подвижностью, чем *цис*-изомеры. В. А.

9523. **Хроматография на бумаге на вращающемся диске. Каронна** (Cromatografia su carta a disco rotante. Caronna Gaetano), Chimica e industria, 1955, 37, № 2, 113—114 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Плексигласовый диск диам. 20 *см*, насаженный на вертикальную ось, вращается с регулируемой скоростью при помощи электромотора. Между этим диском и другим таким же диском, в середине которого просверлено 8-*мм* отверстие, зажимается кружок фильтровальной бумаги; исследуемая смесь наносится в центре кружка. В отверстие верхнего диска вставляется плексигласовая трубка с внутренним диам. 1—4 *мм*, через которую приливается проявляющий р-ритель. Проявление производится при непрерывном вращении дисков с бумагой. Автор утверждает, что таким путем можно сократить время проявления хроматограммы с 2 час. до 5—6 мин. Н. Ф.

9524. **О возможности применения инфракрасной спектроскопии в хроматографии. Пулккинен** (Infrapunaspektrien käyttömahdollisuudesta kromatografiassa. Pulkkinen Erkki), Suomen kem., 1955, 28, № 5—6, 172—173 (фин.)

Приведены 2 примера применения метода ИК-спектроскопии в хроматографии: хроматографирование изомерной смеси монокетонов и продуктов гидратации сантена. Особое значение метод имеет при фракционировании смесей трудноразделяемых изомеров и в тех случаях, где метод хроматографии на бумаге не разработан или трудно применим, напр. для углеводородов, кетонов и спиртов. М. Т.

9525. **Соотношение между объемами, отвечающими пикам полос, и концентрацией в хроматографии органических кислот при непрерывно изменяющемся составе растворителя. Мейдер** (Peak volume-concentration relationships with progressively changing solvents in organic acid chromatography. Mader Charles), Analyt. Chem., 1954, 26, № 3, 566—567 (англ.)

Описана установка для хроматографич. разделения смеси к-т (аконитовой, щавелевой, яблочной, лимонной и виннокаменной) на колонке с кремнекислотой при непрерывно меняющемся (с помощью смесительной камеры объема B) составе элюирующего р-ра (смеси хлороформа с 1-бутанолом). Проверена приложимость ур-ния, связывающего объем X р-ра, пропущенного до выхода пика хроматографич. зоны из колонки, с составом р-ра: $X = B \ln [A/(A - Y)]$ (A — объемная доля хлороформа во втекающей в смесительную камеру смеси, Y — в р-ре, поступающем на колонку; в начале опыта в камере находится чистый хлороформ). Опыт подтверждает существование линейной зависимости X от $\ln (A - Y)$. Приведены значения коэфф. наклона и начальных ординат этих прямых для всех пяти изученных к-т, благодаря которым они могут быть идентифицированы при анализе их смесей. В. А.

9526. **Хроматографический анализ неорганических веществ на чистейшей окиси алюминия. Шпеккер, Храткамп** (Zur chromatographischen anorganischen Analyse auf reinstem Aluminiumoxyd. Specker Hermann, Hartkamp Heinz), Naturwissenschaften, 1953, 40, № 9, 271 (нем.)

При соприкосновении с водой Al_2O_3 частично подвергается поверхностной гидратации, степень которой сильно зависит от т-ры и способа приготовления и от степени чистоты Al_2O_3. Слой образующихся на поверхности OH-групп служит местом адсорбции неорганич. катионов. Экспериментально показана зависимость числа поверхностных OH-групп на образцах чистейшей Al_2O_3 от т-ры предварительной термич. обработки в пределах 200—1200°, выражаемая кривой с максимумом ~600°. Установлен параллелизм между величиной адсорбции Cu^{2+} и числом поверхностных OH-групп, определявшимся с помощью р-ции между $Al(OH)_3$ и фторидами щел. металлов, с образованием свободной щелочи. Зависимость поверхностной гидратации от способа приготовления сорбента является причиной плохой воспроизводимости опытов при хроматографии неорганич. в-в на Al_2O_3. В. А.

9527. **Распределительная хроматография сульфамидов на бумаге, обработанной буферным раствором. Рыбарж, Тоушек, Ханс** (Rozdělovací chromatografie sulfonamidu na papíre impregnovaném pu-

rom. Rybař Dalibor, Toušek Bohumil, Hais Ivo, M.), Chem. listy, 1954, **48**, 1532—1536 (чеш.): Сб. чехосл. хим. работ, **1955**, **20**, № 13, 724—726 (нем.; резюме русс.)

Изучено влияние pH при хроматографич. разделении некоторых сульфамидов на бумаге, обработанной буферным р-ром, смесью *н*-бутиловый спирт — вода. Ионизация аминогрупп в ароматич. ядре при малых pH и диссоциация сульфамидной группы при высоких pH приводят к понижению R_f сульфамидов. Ход кривых R_f или R_M в функции pH зависит от величины pK сульфамидов. Однако даже при крайних значениях pH не соблюдается простое соотношение между R_M и pH, выведенное из ур-ний Голумбика и Консдена. При разделении сульфамидов на бумаге, обработанной буферной смесью, получены хорошо воспроизводимые значения R_f и четко ограниченные пятна. Н. Ф.

9528. **Электрофорез восстановителей на бумаге.** **Вуд** (Paper electrophoresis of reducing agents. Wood H. W.), Nature, 1955, **175**, № 4468, 1084—1085 (англ.)

Для открытия следов восстановителей, обычно присутствующих в фотографич. желатине, применен метод электрофореза на бумаге, пропитанной буферным фосфатно-цитратным р-ром с pH 7. Относительные значения R_f по отношению к тиосульфату Na (0,1 *M*) для сульфита Na (0,1 *M*) и редуктона (0,05 *M*) равны соответственно 0,69—0,75 и 0,43—0,50, и эти три в-ва хорошо разделяются. Зоны этих в-в обнаруживаются в виде белых пятен на окрашенном фоне при опрыскивании высушенной бумаги 0,01 н. р-ром иода или 0,025%-ным р-ром фенолиндо-2,6-дихлорфенола в метаноле или этаноле. Изучены также электрофорез аскорбиновой к-ты и глутатиона (взятых в качестве модели полипептидов, содержащих цистеин), движущихся к аноду медленнее редуктона; цистеин же медленно перемещается к катоду, что автор приписывает влиянию электроосмоса. Сделан вывод, что в желатине главным восстановителем, непосредственно реагирующим с иодом, является сульфит. В. А.

9529. **Коэффициенты активности в ионообменном равновесии. Собуэ, Табата** (イオン交換平衡と樹脂内交換性イオンの活量係數について. 祖父江寛, 田畑米穗), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954. **57**, № 10, 779—781 (япон.)

При помощи ИК-спектрофотометрии определены константы равновесия и вычислены коэфф. активности обменивающихся ионов (Na^+— H^+, NH_4^+ — H^+, Ca^{2+}—H^+) в пленках целлюлозогликолевой к-ты при 15°. Обсуждена зависимость коэфф. активности от конц-ии и констант равновесия от pH.

Chem. Abstrs., 1955, 49, 9352. Katsuya Jnouye.

9530. **Ионообменное равновесие. II. Анионообменное равновесие. III. Катионообменное равновесие с участием водородных ионов. Ямабэ** (イオン交換平衡に關する研究. 第2報. 陰イオン交換平衡について. 第3報. H^+の關與する陽イオン交換平衡. 山邊武郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953. 56, № 9, 645—648; 1954, **57**, № 10, 701—703 (япон.)

Сообщение II. Изучено равновесие при обмене Cl^- на SO_4^{2-}, NO_3^- и HCO_3^- на основном анионите амберлит JRA-400. Коэфф. распределения ионов *K* между смолой и р-ром выражается ф-лой (справедливой и для катионообмена) $\lg K_A = \lg b + N \lg K_B$, где индексы A и B относятся к обменивающейся паре анионов, *b* и *N* — постоянные.

Сообщение III. На сильнокислотном ионите амберлит IR-120 с емк. 4,95 *мэкв/г* изучено равновесие между HR и Na^+, а также между NaR и H^+ (R — смола). Исследовано влияние pH на обменную емкость и на коэфф. распределения *K* ионов между смолой и р-ром, зависимость *K* от весового отношения (*k*) смола/р-р и связь между отношением K_H/K_{Na} и конц-ией р-ра *c*. В случае обмена HR — Na^+ при малых *c* соблюдается закон действия масс, однако при больших *c* величина K_H принимает постоянное значение, пропорциональное *k*. Аналогичные закономерности наблюдаются также при обмене NaR — H^+, однако в этом случае при очень высоких *c* соблюдается соотношение $\lg K_H = a - 1{,}5 \lg K_{Na}$, где *a* — постоянная, а отношение K_H/K_{Na} достигает максимума при $c \approx 1$ *н*. Сообщение I см. J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., 1951, 54, 483—485.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, 12507; 1955, **49**, 9352. Katsuya

9531. **Теоретическое исследование катионитов. III. Гидратация катионов в полистиролсульфонатных ионообменниках. Глюкауф, Китт** (A theoretical treatment of cation exchangers. III. The hydration of cations in polystyrene sulphonates. Glueckauf E., Kitt G. P.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1174, 322—341 (англ.)

Сняты S-образные изотермы адсорбции паров воды при 0 и 25° (частично при 35 и 50°) на полистиролсульфонатных катионитах (ПК), насыщенных одновалентными ионами H^+, Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Ag^+, NH_4^+, $N(CH_3)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$ и двухвалентными ионами Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и Hg^{2+} (Gregor H. P. и др., J. Colloid Sci., 1952, 7, 511). Все изотермы соответствуют изотермам полимолекулярной адсорбции БЭТ, однако энергетич. состояние молекул воды во втором и последующих слоях отличается от состояния в трехмерной жидкости. Кроме того, адсорбция первого слоя H_2O происходит не по механизму Ленгмюра, так как она пропорциональна не первой, а ~0,5-й степени активности H_2O. Изотермы для двухвалентных катионов расположены выше, чем для одновалентных. По изотермам рассчитаны дифференциальные энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) гидратации всех ионов, за исключением тетраалкиламмониевых. ΔH и ΔS, вычисленные для суммы первых двух адсорбированных молекул H_2O на 1 ион, линейно изменяются с радиусом негидратированного катиона. Зависимость ΔH от кол-ва адсорбированной H_2O (*a*) для одновалентных ионов, кроме H^+, выражается кривой, резко падающей при завершении монослоя. В случае ионов H^+ наблюдается плавная кривая, свидетельствующая о большом числе различных возможных способов адсорбции второй и последующих молекул H_2O. Кривые $\Delta S = f(a)$ сходны с соответствующими кривыми для изотермы БЭТ, но имеют два минимума при ~0,5 и 1,5 молекулы H_2O на 1 ион. В интервале активности H_2O 0,01—0,02 обнаружен особый вид гистерезиса, заключающийся в непрерывном возрастании поглощения H_2O с уменьшением активности воды снаружи адсорбента. Предложен механизм гидратации ПК, по которому первая молекула H_2O связывается с сульфонатным анионом, а остальные — с катионом. Дано ур-ние изотермы, позволяющее рассчитать числа гидратации катионов, которые в данном случае не связаны с их координационными числами. Сообщение II см. Proc. Roy. Soc., 1952, **A214**, 344. З. В.

9532. **К вопросу об ионном обмене на крахмале. Назаров В. И., Лукьянов А. Б.**, Коллоид. ж., 1955, **17**, № 4, 302—304

Путем измерения электропроводности 3%-ной суспензии картофельного крахмала (обработанного HCl и промытого) с добавлением NaCl, KCl, $BaCl_2$, NaOH, KOH и $Ba(OH)_2$ обнаружено вытеснение H^+ металлич. катионом из зерен крахмала. Наибольшую активность проявляют при этом ионы K^+, наименьшую — Na^+; Ba^{2+} занимает промежуточное положение. Этот порядок авторы связывают с величиной подвижности катионов. Для оклейстеризованного крахмала расположение кривых, характеризующих действие щелочи и соли, такое же как и в случае суспензий крахмала. Это доказывает наличие у зерен крахмала пористости, благодаря которой с р-ром взаимодействуют внутренние поверхности зерен. Авторы заключают о возможности получения образцов крахмала, содержащих определенный ион, и применения его для ионообменной хроматографии. В. А.

9533. **Электрохимическое исследование ионитов. Часть 9. Изготовление катионитовых мембран и их электрохимические свойства.** Исибаси, Сейяма, Сакаи (**イオン交換體の電氣化學的研究. 第9報. カチオン交換樹脂膜の製造とその電氣化學的性質. 石橋信彦, 清山哲郎, 坂井渡), 電氣化學,** Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, 22, №12, 684—687 (япон.; резюме англ.)

Из катионитов сульфофенолового типа изготовлены гомог. мембраны (Мб) с высокой электропроводностью и полупроницаемостью. Для достижения максим. гомогенности конденсацию смолы производят с поливиниловым спиртом в присутствии кислотного катализатора, благодаря чему возрастает степень поперечной связанности полимера и сокращается до минимума его набухаемость. Установлены оптимальные условия синтеза: соотношение реагентов, продолжительность и т-ра конденсации. Путем изучения доннановского равновесия, электропроводности и мембранного потенциала установлено, что электрохим. свойства Мб определяются главным образом конц-ией в них фиксированного анпона. Часть 8, см. РЖХим, 1956, 3585. В. А.

См. также: Адсорбция 9116, 9385, 9392, 9400, 10553, 11451, 11661; 3158Бх. Поверхн. натяжение 9210. Исслед. поверхностей 9393 Хроматография 10050, 10112, 10156, 10159, 10229; 3105Бх, 3110Бх. Ионный обмен 9555, 9658, 10114, 10123, 10153, 10175, 11251, 11817; 3107Бх, 3108Бх. Электрофорез 10227, 10228; 3098Бх, 3115—3118Бх, 3217Бх, 3699Бх. Тонкие пленки, монослои 9043, 9150, 9161, 9162

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

9534. **Замечание по статье: «К вопросу о предмете и принципах курса коллоидной химии».** Липатов С. М., Коллоид. ж., 1955, 17, № 4, 324—327

Дискуссионная статья (РЖХим, 1954, 30414). Н. Ф.

9535. **Диффузионные и седиментационные коэффициенты жидкой двухкомпонентной системы, выраженные через макроскопические свойства системы.** Болдуин, Огстон (The diffusion and sedimentation coefficients of a liquid two-component system in terms of macroscopic properties of the system. Baldwin R. L., Ogston A. G.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 7, 749—755 (англ.)

Выведены выражения для седиментационных и диффузионных коэфф. s и D жидкой 2-компонентной системы через макроскопич. свойства этой системы. Трудности, встречающиеся при исследовании этого вопроса, связаны с тем, что основные ур-ния обычно выводятся путем рассмотрения сил, действующих на отдельную молекулу; одна из этих трудностей заключается в неопределенности представления об объеме и плотности молекул; другая — в произвольности выбора системы отсчета. Авторы предлагают вместо равновесия сил рассматривать изменения ΔW потенциальной энергии системы, которые, в силу самых общих соображений, должны равняться полной работе сил трения.

Вычисляя ΔW в общем виде и конкретизируя затем полученные ур-ния на случай седиментации и диффузии (при этом принимается, что оба компонента системы электрически нейтральны, и процесс переноса заключается во взаимном перемещении компонентов без изменения объема), авторы получают обычные выражения для s_1 и s_2 и коэфф. диффузии системы $D (= D_1 = D_2)$. Комбинация соответствующих ф-л приводит к исправленной ф-ле Сведберга для расчета мол. весов компонентов при конечной конц-ии: $M_i = RTs_i(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln c_i) D^{-1}(1 - \bar{V}_i\rho)^{-1}$, где γ_i — коэфф. активности, c_i — конц-ия, $\bar{V}_i$ — парц. уд. объем i-го компонента, ρ — плотность р-ра. Хотя этот результат и не нов, существенно, что он получен без всяких априорных предположений о микрохарактеристиках системы и может поэтому считаться вполне общим. В заключение в рассмотрение вводится сольватация и доказывается, что расчет M_2 (индекс 2 обозначает растворенное в-во) по приведенной ф-ле дает верное значение, независимо от того, имеет или не имеет места сольватация или электрострикция (в случае, напр., белков). С. Ф.

9536. **Седиментация и сольватация в многокомпонентных системах.** Огстон (Sedimentation and solvation in multicomponent systems. Ogston A. G.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 12, 1363—1369 (англ.)

Предложенная ранее (реф. 9535) теория седиментации в двухкомпонентной системе распространяется на многокомпонентную систему типа вода + буферная соль + «поддерживающий» электролит + белок (главное растворенное в-во) (не следует ее смешивать с полидисперсной полимерной системой). При наличии в кювете q компонентов седиментация (и соответственно флотация) характеризуется $q - 1$ нисходящими и $q - 1$ восходящими границами; это приводит к наличию ряда дискретных областей, характерных тем, что в каждой из них один и тот же компонент движется с различными скоростями, обусловленными наличием разного числа прочих компонентов; такая система характеризуется $q - 1$ константами седиментации. Дополнительные осложнения возникают за счет селективной сольватации, под которой понимается следующее: седиментация «главного» растворенного в-ва Q в результате хим. связи или механич. увлечения других компонентов изменяет тот состав р-ра в различных участках кюветы, который наблюдался бы в отсутствие Q. Этот же эффект можно описать, введя понятие «идеального растворенного компонента» Q', представляющего собой комплекс Q с сольватирующими компонентами, не влияющий на движение остальных (не входящих в этот комплекс) компонентов. Переводя эти соображения на математич. язык, автор выводит общее выражение для скорости седиментации Q'; при этом практич. интерес представляют 2 случая. 1. Скорость седиментации Q' равна нулю. В этом случае прямой расчет (по эксперим. данным) приводит к значению парц. уд. объема Q', что позволяет далее вычислить величину селективной сольватации (РЖХим, 1954, 48344). 2. Конечная скорость седиментации Q'. В этом случае — если можно пренебречь относительным движением прочих компонентов — по обычной ф-ле Сведберга (комбинация измерений седиментации и диффузии) можно в принципе вычислить мол. вес Q (M_Q); пока-

зано, однако, что за счет селективной сольватации ф-ла Сведберга содержит дополнительный член порядка нескольких процентов от M_Q, что вводит некоторую неточность в определение этой величины. В заключение рассматриваются возможности вычисления этого дополнительного члена. С. Ф.

9537. **О зависимости между коэффициентом диффузии и коэффициентом осаждения бинарного раствора. Хазе** (Über den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Sedimentationskoeffizienten einer binären Lösung. Haase R.), Kolloid-Z., 1954, **138**, № 2, 105—106 (нем.)

Предлагается общий, основанный на методах термодинамики необратимых процессов и не зависящий от какой-либо кинетич. модели, вывод соотношения между коэфф. диффузии D и осаждения s для бинарного р-ра, применимый особенно к разб. высокомолекулярным р-рам: $D = [RTs/(M_1 - V_1\rho)]\{1 + (\delta \ln \gamma_1 / \delta \ln c_1)_{T, P}\}$, где M_1, V_1, γ_1, c_1 — соответственно мол. вес, парц. молярный объем, коэфф. активности и молярная объемная конц-ия растворенного в-ва, ρ — плотность р-ра, R, T, P имеют обычные значения. В отличие от «квазитермодинамич.» вывода (реф. 9535) данный вывод не содержит ни предложения о равенстве коэфф. трения при процессах осаждения и диффузии, ни предположения о независимости V_1 от c_1. Поэтому плотность р-ра ρ может быть произвольной функцией конц-ии. Вид функций $D(c_1)$ и $s(c_1)$ может быть определен только опытным путем или кинетич. теорией; зависимость же между ними во всех случаях дается приведенным соотношением. В. У.

9538. **Электрофорез золей окиси меди. Часть 2. Изменение подвижности при прибавлении KCl и $CuSO_4$. Пейн** (Electrophoresis in copper oxide sols. Part 2.—Mobility changes due to additions of KCl and $CuSO_4$. Paine H. H.), Trans Faraday Soc., 1955, **51**, № 7, 995—1008 (англ.)

В продолжение ранее опубликованной работы автора (часть 1, Trans. Faraday Soc., 1928, **24**, 412) измерены электрофоретич. подвижность частиц u и уд. электропроводность $\varkappa$ золей CuO в присутствии электролитов. u измерялась методом переноса с точностью $\sim 1\%$ в приборе описанного ранее типа (Whetham, Paine, Proc. Roy. Soc., 1908, **A81**, 58) при т-ре 25°, напряжении 300 *в* и силе тока $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ *а*. Исходные золи содержали лишь очень мало электролита; для них $u = 55—60 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек в*. В присутствии KCl и $MgCl_2$ u уменьшается, причем при конц-ии добавленного электролита $c \ll 4 \cdot 10^{-5}$ н. соблюдается линейная зависимость между u и $\varkappa^{1/2}$. Уменьшение u связано с уменьшением толщины ионной атмосферы вокруг частиц золя. Измеренные значения u для золей в присутствии KCl близки к рассчитанным по теории Буса (Booth, Proc. Roy. Soc., 1950, **A203**, 514). Это позволяет вычислить радиус частиц 0,75—1,40$\cdot 10^{-6}$ *см* в различных золях CuO, число частиц в *мл* золя и электропроводность, связанную с частицами. При прибавлении к золям $CuSO_4$ или H_2SO_4 u уменьшается линейно с ростом c, а $\varkappa$ увеличивается значительно медленнее, чем для р-ров электролита в чистой воде. Уменьшение u в этом случае объясняется адсорбцией электролита, вызывающей уменьшение заряда частиц золя, а толщина ионной атмосферы изменяется мало. По полученным данным построена изотерма адсорбции $CuSO_4$ частицами золя CuO. И. С.

9539. **Коллоидно-химические свойства производных фенотиазина. Шольтан** (Kolloidchemische Eigenschaften von Phenothiazinderivaten. Scholtan W.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 2/3, 84—103 (нем.)

Изучен новый класс колл. электролитов — фенотиазиновые производные (ФП) — мегафен (I), атозил, латибон, падисал, представляющие собой алифатически-гетероциклич. третичные амины или соли четвертичных оснований. ФП являются поверхностноактивными в-вами. Изучение концентрационной зависимости электропроводности, светорассеяния, флуоресценции и коэфф. диффузии дает возможность определить крит. конц-ию мицелообразования $c_{кр}$ ФП. При конц-ии $> c_{кр}$ мицеллы ФП седиментируют в ультрацентрифуге. Коэфф. диффузии ФП меняется с конц-ией, что ведет к образованию асимметричных градиентных кривых. Мицеллярный вес M для I в 0,9%-ном NaCl, найденный по диффузии и седиментации, равен 17 200. С ростом конц-ии NaCl до 1,5% M растет линейно, затем рост M замедляется. Коэфф. дисимметрии мицелл I растет с увеличением M. С увеличением т-ры M экспоненциально уменьшается. M растет в ряду ФП с увеличением длины углеводородной цепи между атомами N и сильно увеличивается при введении в гетероцикл атома Cl. Величина алкильных радикалов, связанных с положительно заряженным N, а также введение метильной группы в углеводородную цепь почти не влияет на M. Разработан новый метод определения $c_{кр}$, основанный на том, что возбуждаемая ФП флуоресценция бромфенолового синего тушится при достижении $c_{кр}$. С увеличением конц-ии электролита $c_{кр}$ уменьшается. Показано, что $\lg c_{кр}$ линейно зависит от lg общей конц-ии противоиона в р-ре. УФ-спектр поглощения р-ров I не меняется при образовании мицелл. И. С.

9540. **Электрономикроскопическое изучение алюмокремневых гелей. Берестнева З. Я., Каргин В. А.**, Коллоид. ж., 1955, **17**, № 3, 196—199

Исходя из водных 0,1 н. р-ров солей Al и кремневой к-ты или из колл. р-ров гидроокиси Al и кремневой к-ты, авторы приготовили ряд алюмокремневых гелей (АКГ) с соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$ от 5 : 1 до 1 : 10. Строение АКГ изучено с одновременным применением электронной микроскопии и электронографии. Все свежеприготовленные АКГ, полученные из истинных р-ров солей Al, состоят из очень мелких шарообразных частиц, соединенных в более крупные агрегаты, образующие пространственные структуры. В системе, повидимому, нет раздельных фаз, а имеется молекулярная смесь. По электронографич. данным, структуры аморфны. При старении в течение 1,5—2 лет строение этих АКГ не меняется, что, по мнению авторов, связано с малой подвижностью алюмокремневых плоскостей, характерных для слоистых решеток кристаллов алюмосиликатов. При высушивании и прокаливании при 760—800° в течение 1—2 час. протекает кристаллизация и образуется ячеистая структура, напоминающая структуру некоторых глин. На электронных микрофотографиях АКГ, полученных смешением раздельно приготовленных золей компонентов, видны кристаллики гидроокиси Al и мелкоячеистая структура кремнекислоты. При нагреве до 400—800° взаимодействие между колл. частицами ускоряется, и образуются пористые структуры; величина пор уменьшается с повышением т-ры. И. С.

9541. **К вопросу о равновесном состоянии студней. Липатов С. М., Меерсон С. И.**, Коллоид. ж., 1955, **17**, № 3, 230—234

Для тщательно фракционированного полимера в присутствии р-рителя при т-ре ниже крит. т-ры растворимости $T_{кр}$ характерно образование студня определенного, равновесного состава (СРС), являющегося функцией т-ры. Равновесное состояние в студнях может быть достигнуто двумя путями: 1) в результате ограниченного набухания полимера и 2) самопроизвольным превращением в р-ре полимера при т-ре ниже $T_{кр}$.

Автор рассматривает набухание как совокупность двух процессов: а) сольватации, при которой разрывается большое число связей между макромолекулами, в результате чего делается возможным всасывание жидкости и б) собственно набухания. В СРС свободная энергия набухания $\Delta F = 0$. Если содержание i р-рителя в СРС при т-ре T_a равно a, то студни с $i < a$ обладают при этой т-ре значением $\Delta F < 0$ и набухают в присутствии р-рителя. Для студней же с $i > a$ (полученных набуханием при более высокой т-ре) при т-ре T_a $\Delta F > 0$, и они испытывают синерезис. Результатом обоих превращений является образование одного и того же СРС. Застудневание сопровождается тепловым эффектом, величина которого зависит от однородности исходного препарата. Опыты с плохо фракционированными препаратами привели, по мнению автора, к ошибочному выводу об отсутствии теплового эффекта при образовании студней. Рассмотрение процесса застудневания, особенно при малых конц-иях, осложняется предшествующим ему этапом агрегации, при котором система изменяется во времени (стареет). Релаксационные процессы протекают тем медленнее, чем больше кол-во низкомолекулярных в-в содержится в системе. Основным критерием чистоты полимеров, подобных желатине, агару и др., является способность набухших студней расслаиваться с образованием СРС. Б. Т.

9542. Ионотропные гели полиуроновых кислот. II. Степень упорядоченности. Тиле, Андерсен (Ionotrope Gele von Polyuronsäurer. II. Ordnungsgrad. Thiele Heinrich, Andersen Geert), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 1, 5—24 (нем.)

Изучено влияние различных факторов на степень упорядоченности (СУ) ионотропных гелей (ИГ), получающихся при диффузии ионов в золи солей альгиновой (**I**) и пектиновой (**II**) к-т (часть I см. РЖХим, 1956, 6573). СУ определялась по величине двулучепреломления ИГ. Приготовлены препараты **I** с различной длиной цепи методами термич. деградации (длительное кипячение при pH 5,8) и гидролиза (кипячение в 0,4 н. HCl). Измерение вязкости и восстановительного действия концевых групп показывает, что оба метода деградации дают близкие по свойствам образцы **I** различного, прогрессивно уменьшающегося мол. веса. СУ гелей, получаемых из этих образцов, почти линейно уменьшается со временем деградации. Мутность ИГ увеличивается с уменьшением длины цепи **I**. С ростом диссоциации карбоксильных групп **I** при увеличении pH золя СУ образующихся гелей экспоненциально растет. По мере омыления карбметоксильных групп в **II** СУ возрастает, мутность ИГ уменьшается, их прочность увеличивается. Зависимость СУ от конц-ии золя **I** выражается кривой с максимумом при конц-ии 0,7%. Положение этого максимума, так же как и все остальные свойства ИГ, в значительной степени зависят от природы иона, образующего с **I** гель. Присутствие в золе посторонних электролитов уменьшает СУ и влияет на строение образующихся ИГ. Посторонние высокополимерные в-ва, напр. декстрин, растворимый крахмал, декстран, лишь при значительном их содержании в золе несколько уменьшают СУ получаемых ИГ. Образующиеся при высушивании некоторых золей ксерогели, в которых также может наблюдаться ориентированное расположение частиц и двулучепреломление, отличаются от ИГ тем, что теряют свою анизотропию при набухании, в то время как ИГ сохраняют анизотропные свойства и в набухшем состоянии. Это различие связано с тем, что в ксерогелях частицы связаны между собой силами побочных валентностей, а в ИГ— главными валентностями. Образование ИГ отличается также от образования сферокристаллов. И. С.

9543. Обратное ритмическое осаждение. Пактер (Inverted rhythmic precipitation. Packter A.), Nature, 1955, **175**, № 4456, 556—557 (англ.)

Обычные кольца Лизеганга образуются на расстояниях, возрастающих по ходу диффузии. Автор разработал метод, позволяющий получать ритмич. осадки (РО), в которых расстояния между слоями уменьшаются по ходу диффузии, как это часто наблюдается в геологич. и биологич. образованиях. Получают золь нерастворимой соли металла, пептизированный аммиаком, в р-ре желатины и после застывания геля заливают слой коагулирующего р-ра. Этот р-р содержит уксусную к-ту (HAc) и пептизирующий ион, диффундирующий медленнее, чем HAc. Конц-ия пептизирующего иона убывает поэтому по ходу диффузии, и расстояние между слоями осадка сокращается. Получены РО в 5%-ных студнях желатины, содержащих 0,005 *M* $AgCrO_4$ и 0,05 н. NH_4OH. На 15 *мл* геля в пробирке наслаивали 1 *мл* смешанного р-ра: $HAc + Cu(NO_3)_2$, $HAc + Pb(NO_3)_2$ или $HAc + KJ$. Расстояние X_n от начала серии колец до n-ного кольца определяется ф-лой $X_n = ak^{-n}$, где a и k — постоянные, причем $k > 1$, С ростом конц-ии пептизатора C_0 a и k растут; с ростом конц-ии к-ты C_{HAc} a растет, а k уменьшается. Для обратных РО соблюдаются соотношения: $k - 1 = \overline{A} - (\overline{B}/C_0)$ при $C_{HAc} = const$ и $k - 1 = A + (B/C_{HAc})$ при $C_0 = const$ ($\overline{A}$, $\overline{B}$, A, B — постоянные). И. С.

9544. Мембраны из целлюлозы. Инфьеста, Висенте (Membranas de celulosa. Infiesta J., Vicente L. Martin), An. Real. soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 3, 213—222 (исп.; резюме англ.)

Исследованы мембраны (Мб) из нитроцеллюлозы и целлофана с целью улучшения их свойств. Авторами приготовлены нерастворимые регенерированные целлюлозные Мб без полярных групп путем денитрации растворимых нитроцеллюлозных Мб. Показано, что денитрация не изменяет физ. структуры Мб. Для характеристики полученных Мб проведены измерения диаметра и объема пор, водопроницаемости Мб и диализа р-ров мочевины через эти Мб. М. Л.

9545. Пены и их разрушение. Дервишан (Schäume und Schaumzerstörung. Dervichian D. G), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 4, 290—296 (нем.)

Равновесие пены нельзя объяснить, исходя из простейших общих соображений о минимуме поверхностной энергии, так как пена представляет собой непрерывно изменяющуюся систему. В первую очередь следует учитывать свойства слоев пенообразователя, образующихся при адсорбции на внешней и внутренней поверхности каждого пузырька. Условия устойчивости пузырька пены зависят как от физ. свойств этих адсорбционных слоев, так и от скорости процессов адсорбции и десорбции. Если адсорбционный слой делается слишком тонким **или** слишком толстым, устойчивость пузырька уменьшается. Наиболее сильным разрушающим пену действием обладают поэтому те в-ва, которые могут растекаться по поверхности пенообразователя и образовывать насыщенный поверхностный слой. Зная связь между строением молекулы и физ. состоянием адсорбированного слоя, можно сформулировать общие правила для подбора лучших пенообразователей и разрушающих пену средств. И. С.

9546. Коллоидные свойства бентонита. V. Бентонит в качестве эмульгатора для эмульсий масло/вода. VI. Бентонит в качестве эмульгатора для эмульсий вода/масло. Оно, Ватанабэ, Миягути (ベントナイトの膠質學的研究. 第5報. 水中

油滴型エマルジョンの乳化剤としてのベントナイト．第6報．油中水滴型エマルジョンの乳化剤としてのベントナイト．小野宗三郎，渡邊武彥，宮口昭德），日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 816—822 (япон.)

Часть V. Бентонит, обработанный ацетонформальдегидной смолой, предложен в качестве эмульгатора. Установлено, что смола предотвращает набухание бентонита в воде и способствует образованию стабилизирующего слоя из частичек бентонита на поверхности масляных капелек.

Часть VI. Установлено, что бентонит, обработанный катионными поверхностноактивными в-вами, является эмульгатором для эмульсий вода/масло. Часть IV см. РЖХим, 1955, 45630. М. С.

9547. **Новый способ получения коллоидных фармацевтических препаратов с помощью высокочастотного разряда.** М а х (Über eine neue hochfrequente elektrische Kolloidsynthese zur Arzneimittelherstellung. M a c h W. J.), Kolloid.-Z., 1955, **140**, № 2/3, 165—166 (нем.)

Металл расплавляют в электрич. дуге между погруженными в органич. р-ритель угольными электродами, после чего создают между последними электрич. разряд ультразвуковой частоты. При этом происходит весьма эффективное диспергирование металла в р-рителе. До 90% диспергированного металла образует частицы размером 10^{-7} *см*. Получаемые таким методом высокодисперсные органозоли металлов группы железа обладают в малых дозах благоприятным действием при ряде заболеваний, в том числе при анемии и злокачественных опухолях. И. С.

9548. **Распределение размеров частиц фосфӧров и их агрегация в растворе. I. Измерение и анализ распределения размеров частиц с помощью микроскопа. II. Агрегация в водном растворе.** С и о н о я, И с и к а в а (螢光體の粒度分布と溶液中に於ける凝集状態について．第1報．顯微鏡法による粒度分布の測定及びその解析．第2報．水溶液中に於ける凝集狀態．塩谷繁雄，石川強），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 2, 89—90; № 3, 179—181 (япон.)

Сообщение I. Произведен дисперсионный анализ фосфӧров для рентгеновских и телевизионных трубок.

Сообщение II. Фосфӧры диспергировались в чистой воде и в р-рах стабилизаторов. Дисперсность полученных суспензий определялась седиментометрич. и микроскопич. методами. Максимумы на кривых распределения размеров частиц в воде, в 1%-ных р-рах $Na_4P_2O_7$, силиката Na и неионогенного детергента расположены соответственно при 45, 25, 15 и 27 μ. Добавление Na_2SO_4 (0,01—0,25 моля на литр) к р-ру силиката Na смещает максимум к 30 μ. М. С.

9549. **О роли деформации и остаточных напряжений при спекании кристаллических порошков.** Б л и з н а к о в Г., Докл. Болгар. АН, 1955, **7**, № 2, 33—36 (резюме нем.)

Дано термодинамич. обоснование процесса возникновения новых контактов между неоднородно деформированными кристаллич. зернами в прессованном порошке. Характеризуя области различных деформаций собственными значениями термодинамич. потенциала μ, определяющимися напряжениями и молекулярными свойствами этих областей, автор считает, что стремление к выравниванию значений μ приводит к переносу в-ва от мест, расположенных вблизи первоначальных контактов, к менее деформированным местам, имеющим, соответственно, меньшее значение μ. В результате этого становится возможным образование новых контактов в областях без напряжения. Исходя из условий равновесия кристалла с р-ром, автор с помощью изотермич. цикла выводит следующее ур-ние, которое может служить мерой стремления к выравниванию μ путем переноса в-ва: $\mu_d' - \mu_d^{*} = (U_d' - U_d^{*}) - T(S_d' - S_d^{*}) + (\pi_1 V_d' - \pi_2 V_d^{*})$, где U_d' и U_d^{*} — внутренние молярные энергии двух деформированных односторонними давлениями π_1 и π_2 областей, S_d' и S_d^{*} — их молярные энтропии и V_d' и V_d^{*} — их молярные объемы. Рассмотрение различных способов переноса в-ва приводит автора к выводу о преобладающем значении процесса объемной диффузии, в то время как диффузия через газовую фазу должна, вероятно, играть большую роль в прессованных блоках с малой относительной плотностью; поверхностная диффузия (ползание) должна заметно сказываться в порошках, имеющих зерна малого размера. Наконец, в отсутствие напряжений в первоначальных контактах автор считает вероятным отложение в-ва в промежутках между этими контактами, так как согласно ур-нию Томсона вогнутым кристаллич. областям отвечает более низкое значение μ. И. Е.

9550. **Определение размера аэрозольных частиц методом диффузионной батареи.** Т о м а с (The diffusion battery method for aerosol particle size determination. T h o m a s J e s s W.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 3, 246—255 (англ.)

Полученные в генераторе ЛаМера изодисперсные туманы ди-2-этилгексилфталята с радиусом капелек, изменявшимся от 0,15 до 0,40 μ, пропускались со скоростью $Q = 0.5 - 3,0$ *л/мин* через диффузионную батарею — систему из 20 плоскопараллельных каналов шириной 0,01, высотой 12,7 и длиной 5 или 47 *см*, образованных сложенными вместе графитовыми пластинками с соответствующими углублениями на одной из плоскостей и определялся проскок туманов *F*. Отсюда по выведенной автором ф-ле для диффузии к стенкам плоскопараллельного канала при ламинарном течении (в этих опытах число Re < 1) $F = 0{,}915e^{-\alpha} + 0{,}059e^{-11,8\alpha} + 0{,}026e^{-80\alpha}$ ($\alpha = 3{,}77bDz/aQ$, $2a$ — ширина, b — высота и z — длина канала) определялся коэфф. диффузии D частиц. D линейно возрастает с ростом Q, что автор объясняет турбулентностью в каналах, хотя опыты по определению коэфф. диффузии NH_3 и SO_2 в воздухе аналогичным методом привели к не зависимым от Q и совпадающим с литературными значениями D. Экстраполируя найденные для частиц аэрозолей значения D к $Q = 0$, автор вычислил из них радиусы частиц r и получил при $r \leqslant 0{,}3$ удовлетворительное совпадение с результатами измерений r другими методами; при $r > 0{,}3$ получаются завышенные значения r. Н. Ф.

9551. **Коллоидно-химические вопросы в борьбе с задымлением.** К у м и х е л ь (Kolloidchemische Fragen bei der Abwehr von Rauchschäden. K u m i c h e l W i l h e l m), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1954/1955, **4**, № 3, 465—474 (нем.)

Краткое изложение основных свойств аэрозолей и методов борьбы с задымлением атмосферы. Н. Ф.

9552. **Фильтрация аэрозолей волокнистыми материалами.** Ч ж е н ь (Filtration of aerosols by fibrous media. C h e n C. Y.), Chem. Revs, 1955, **55**, № 3 595—623 (англ.)

Рассмотрено осаждение частиц на изолированном цилиндрическом волокне и на системе волокон (фильтре). Приведены ранее неопубликованные в открытой печати теоретич. ф-лы Ленгмюра и эксперим. данные автора. Наличие соседних волокон увеличивает эффективность осаждения η на волокне. По опытам автора $\eta_\alpha =$

$=\eta_0(1+K\alpha)$ (1), где индекс α относится к фильтру с пористостью $1-\alpha$, индекс 0 — к случаю $\alpha=0$ (изолированное волокно), K — постоянная, равная в среднем 4,5. Ф-ла (1) верна лишь при $\alpha\leqslant 0{,}1$. Измерена η_α монодисперсных аэрозолей с диаметром частиц d_p 0,15—0,72 μ на фильтрах из стеклянных волокон со средним диаметром $d_f=2{,}5$ μ при скорости течения V_s 0,87—47 *см/сек* и при $\alpha=0{,}002-0{,}08$. Показано, что с уменьшением d_p η_α уменьшается при больших V_s, остается постоянной при средних V_s и возрастает при малых V_s. Для $V_s>4$ *см/сек* η_α всегда уменьшается с уменьшением d_p во всем изученном интервале дисперсности аэрозолей. Возрастание α сильнее сказывается на сопротивлении фильтра Δp, чем на η_α. Качество фильтра γ автор определяет ф-лой $\gamma=\ln(N/N_0)/\Delta p$ (N/N_0 — проскок). Из анализа теоретич. и эксперим. данных автор приходит к следующим выводам. 1. При постоянных d_f, d_p и V_s γ и α антибатны. 2. При постоянных d_p, V_s и α и при малых V_s преобладает диффузионное осаждение, γ и d_f симбатны. При высоких V_s преобладает инерционное осаждение и γ остается постоянным. При средних V_s преобладает осаждение благодаря «зацеплению», γ и d_p антибатны. 3. При постоянных d_f, d_p и α и при возрастании V_s γ сначала уменьшается, затем остается почти постоянным и, наконец, начинает возрастать. 4. При постоянных d_f, V_s и α и при больших V_s γ и d_p симбатны. При средних V_s γ остается постоянным; при малых V_s γ и d_p антибатны. Н. Р.

9553. **Диффузионный рост аэрозольных частиц в турбулентной среде. Фриш** (The diffusion-controlled growth of an aerosol in a turbulent medium. Frisch H. L.), J. Meteorol., 1954, 2, № 4, 270—275 (англ.)

Автор принимает, что определяющим скорость роста капелек в пересыщ. турбулентной атмосфере процессом является молекулярная диффузия пара в ламинарном подслое толщиной ξ у поверхности капелек и что снаружи этого слоя молярная конц-ия пара (сверх конц-ии насыщения) a постоянна. Для скорости увеличения радиуса одиночной капельки выведено выражение $dR/dt=kDa/[R+\gamma-(R^2/\delta)]$ (1), где k — молярный объем жидкости, D — коэфф. молекулярной диффузии пара, γ — постоянная величина порядка длины свободного пути молекул пара, $\delta=R+\xi$. Скорость роста капелек в неподвижной атмосфере (РЖХим, 1954, 46207) выражается ф-лой (1) без члена R^2/δ, т. е. она меньше, чем в турбулентной атмосфере. Проведен также значительно более сложный расчет скорости роста монодисперсной системы капелек; вследствие конкуренции между капельками эта скорость меньше, чем вычисленная по ф-ле (1). Н. Ф.

См. также: Аэрозоли 11934. Макродисп. системы 9631. Поверхностно-активн. в-ва 9454, 10048, 11463; 3398Бх

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

9554. **Водород. Мунд** (L'hydrogène. Mund Walter), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1954, 40, № 12, 1280—1291 (франц.)

Лекция об истории открытия, распространении в природе и значении водорода в современной физике, химии и промышленности. Н. П.

9555. **Ионный обмен как метод разделения. VIII. Относительные положения лантанидов и актинидов при элюировании молочной кислотой при 87°. Уиш, Фрейлинг, Банни** (Ion exchange as a separations method. VIII. Relative elution positions of lanthanide and actinide elements with lactic acid eluant at 87°. Wish Leon, Freiling Edward C., Bunney Leland R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 13, 3444—3445 (англ.)

Исследовано элюирование Am, Cm, Cf, элемента 99 и лантанидов из дауэкс-50 р-рами молочной к-ты (pH 3) при 87°. Небольшие порции вытекающего из колонки р-ра собирались на Pt-дисках и высушивались. Органич. остаток разрушался продолжительным выпариванием с дымящей HNO_3. Определение α-активности производилось на α-сцинтилляционном счетчике. Результаты приведены в виде факторов разделения (C) (РЖХим, 1955, 18518) по отношению к Eu: Ho 0,28; Dy 0,40; 99 0,40; Tb 0,52; Cf 0,63; Gd 0,845; Bk 0,87; Sm 1,28; Cm 1,58; Am 2,00; Pm 2,06. Отклонения в большинстве случаев составляли $\pm 0{,}03$. Сравнение величин C для молочной к-ты с таковыми для лимонной к-ты показало, что молочная к-та является более селективным элюентом, чем лимонная. Предложены ур-ния для определения относительного положения лантанидов и актинидов при элюировании: $C_{Ac}/C_{Eu}=1{,}99\,(C_{La}/C_{Eu})^{1{,}26}$ и $C_{Ac}/C_{Eu}=2{,}20\,(C_{La}/C_{Eu})-0{,}236$, где C_{Ac} — значение C для любого актинида (3+) и C_{La} — то же для лантанидного гомолога. Часть VII см. РЖХим, 1955, 45681. А. В.

9556. **Выделение отдельных редкоземельных элементов из многокомпонентной смеси нитратов монацитовых редкоземельных элементов методом распределения между двумя фазами. Бочинский** (Separation of individual rare earths by liquid-liquid extraction from multicomponent monazite rare earth nitrates. Bochinski Julius H. Abstr. doct. thes. Chem., Iowa State Coll., 1953—1954), Iowa State Coll. J. Sci., 1955, 29, № 3, 380—381 (англ.)

Разделение нитратов редкоземельных элементов (РЗЭ) производилось методом распределения между водой и трибутилфосфатом. Добавки HNO_3 уменьшают растворимость РЗЭ в трибутилфосфате. Коэфф. разделения почти не зависят от состава смеси РЗЭ, но возрастают с увеличением их конц-ий. Поэтому разделения с применением экстрактора целесообразно выполнять при высоких конц-иях РЗЭ. Предложен метод расчета, устанавливающий соотношение между всеми важными для экстракции РЗЭ переменными. Сконструирована установка для работы с жидкостями высокой плотности и вязкости. Эта установка применена для работы с нитратами РЗЭ монацита. На установке с 14-ступенчатым экстрактором из смеси монацитовых РЗЭ выделен препарат La + Ce, содержащий ~0,6% более тяжелых РЗЭ. Из смеси, содержащей 15% Pr, 75% Nd, 6% Sm и 4% Gd, выделен препарат Pr + Nd, загрязненный <0,05% Sm и Gd. Этот препарат использован для получения фракции Nd, содержащей 1% Pr и 6% более тяжелых РЗЭ. Н. П.

9557. **Распределение циркония и гафния между катионитом и растворами кислот. Разделение циркония и гафния смесью азотной и лимонной кислот. Бенедикт, Шамб, Кориэлл** (Distribution of zirconium and hafnium between cation-exchange resin and acid solutions. The column separation with nitric acid-citric acid mixture. Benedict Joseph T., Schumb Walter C., Corvell

Charles D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 8, 2036—2040 (англ.)

В целях нахождения оптимальных условий хроматографич. разделения смесей Zr и Hf изучено с помощью радиоизотопов Zr^{95} и Hf^{181} распределение этих элементов между катионитом дауэкс-50 в H-форме и р-рами неорганич. (HCl, HNO_3, H_2SO_4) и органич. многоосновных (щавелевая, винная, лимонная) к-т. Катионит предварительно обрабатывали 4 раза 6 *M* HCl и 6 *M* р-ром NH_3. Х. ч. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и HfO_2, содержащую 5,4% ZrO_2, переводили в оксалаты; из р-ров последних перед опытом осаждали гидроокиси, которые затем растворяли в соответствующих к-тах. В статич. опытах р-ры с катионитом взбалтывали в течение 2 час.; в хроматографич. опытах пользовались колонкой (диам. 2,1 *см*, высота 16 *см*) катионита зернением 100 меш. Вымывание Zr из колонки проводили со скоростью 0,06, Hf 0,21 *мл/мин см²*. Предварительными опытами показано, что в динамич. условиях 1 *г* воздушно-сухого катионита поглощает максимально 0,96 ммолей Zr и, следовательно, в процессе обмена Zr ведет себя как четырехзарядный ион. Установлено, что в солянокислых р-рах кривые сорбции Zr и Hf имеют минимумы, отвечающие 6—8*M* HCl; из разб. солянокислых р-ров ($<2M$) несколько лучше сорбируется Zr, из более конц.— Hf. Аналогичный характер (с минимумом в области 6*M*) имеет кривая сорбции Zr и Hf из азотнокислых р-ров; во всем интервале изученных конц-ий HNO_3 сорбция Zr равна или несколько меньше сорбции Hf. В сернокислых р-рах сорбция Zr и Hf резко падает, начиная с 1 *M* по H_2SO_4 р-ров. До 3,5 *M* Hf сорбируется лучше Zr, причем это различие особенно заметно в разб. (<1 *M*) р-рах. При высоких конц-иях H_2SO_4 несколько лучше сорбируется Zr. Добавление небольших кол-в щавелевой, винной и лимонной к-т к разб. р-рам HNO_3 резко снижает сорбируемость элементов, особенно Zr; однако различие в их сорбируемости наиболее отчетливо проявляется в случае использования лимонной к-ты: так, в 0,091 *M* р-ре лимонной к-ты в 0,45 *M* HNO_3 гафний сорбируется примерно в 3 раза лучше, чем Zr (коэфф. распределения Zr и Hf соответственно равны 8 и 100). Промывание хроматографич. колонки дауэкс-50 таким р-ром приводит к практически колич. разделению Zr и Hf; после вымывания Zr гафний можно десорбировать щавелевой или азотной к-тами М. С.

9558. **Гидраты едкого натра. Характеристика нового гидрата ($2NaOH \cdot H_2O$).** **Море** [Hydrates de la soude: caractérisation d'un nouvel hydrate (2NaOH, H_2O). Maurel Pierre], C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2151—2153 (франц.)

Термогравиметрич. кривые (ТК) дегидратации р-ров NaOH, построенные в координатах: число молей H_2O (*n*) на 1 моль NaOH — время, в интервале 80 — 120° изменяют наклон при $n = 1$. ТК при 100—160° обнаруживают второй, более четкий, излом при $n = {}^1/_2$. Этот излом соответствует исчезновению жидкой фазы и указывает на образование $NaOH \cdot {}^1/_2H_2O$ (I). По достижении состава I на ТК при 170° больше не обнаруживаются какие-либо изменения наклона при дальнейшей дегидратации. Дебаеграммы I и безводн. NaOH сходны между собой. Однако в случае I для отдельных лучей угол Брэгга уменьшается более чем на 30′. Соответствующее увеличение расстояний между плоскостями решетки автор объясняет включением молекул H_2O в решетку безводн. NaOH. На дебаеграмме I наблюдается также появление нескольких слабых дополнительных линий. На дебаеграмме $NaOH \cdot H_2O$ обнаруживаются более значительные изменения, указывающие на существенную перестройку решетки NaOH. Н. П.

9559. **Надперекисные ионы в технической перекиси натрия.** **Джордж** (Superoxide ions in commercial sodium peroxide. George Philip), J. Chem. Soc., 1955, July. 2367—2370 (англ.)

Хим. анализом и измерением магнитной восприимчивости образцов технич. Na_2O_2 показано, что слабая желтая окраска обусловлена наличием примеси NaO_2 (до 10 вес.%). И. В.

9560. **Ортониобат натрия.** **Лапицкий А. В., Заводная Г. Е.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1263—1265

С целью нахождения условий выделения Na_3NbO_4 из содового сплава изучалась растворимость безводн. Na_2CO_3 в глицерине (I), этиленгликоле (II), CH_3OH (III), C_5H_5N (IV), диоксане (V) и их смесях. При комнатной т-ре растворимость Na_2CO_3 в *г* на 100 *мл* равна: в II 2,3; в II + III (1 : 1) 1,0; в III 0,7; в II + V (1 : 1) 0,5; в I + III (1 : 2) 1,0; в V + III (1 : 1) 0,1; в III + II + I (1 : 1 : 1), 1,35; в II + I (2 : 1) 1,3. В IV + III (1 : 1), в V и IV безводн. Na_2CO_3 не растворяется. Nb_2O_5 не растворяется в органич. р-рителях. Как было показано ранее (РЖХим, 1954, 42828), при сплавлении Na_2CO_3 с Nb_2O_5 в молярном отношении 9 : 1 при 900° образуется Na_3NbO_4. Повторной экстракцией размельченного сплава II и последующей промывкой III из сплава удалось почти полностью удалить избыток Na_2CO_3 и получить свободный Na_3NbO_4. И. С.

9561. **Новый тип замещенного борогидрида.** **Уортик, Пирсон** (A new type of substituted borohydride. Wartik Thomas, Pearson Richard K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1075 (англ.)

Описаны 2 продукта, полученные при взаимодействии $NaBH_4$ с CO_2 в различных условиях. $NaBH_4$ реагирует с избытком CO_2 в запаянной трубке при 125° по ур-нию: $NaBH_4 + 2CO_2 \rightarrow NaBO(O_2CH)(OCH_3)$. При комнатной т-ре в присутствии диметилового эфира в качестве р-рителя образуется белое порошкообразное в-во, занимающее объем в 6—8 раз больший, чем исходный $NaBH_4$. При обработке 1 *г* этого в-ва HCl образуется 5,54 ммоля H_2, при обработке разб. H_2SO_4 5,94 ммоля H_3BO_3 и 16,49 ммоля HCOOH. Это дает возможность установить, что образование продукта происходит по ур-нию: $NaBH_4 + 3CO_2 \rightarrow NaBH(O_2CH)_3$. В. Д.

9562. **Структура и реакции молекулы N_2O_4.** **Сабо, Барта, Лакатош** (A dinitrogéntetroxid-molekula szerkezete és reakciói. Szabó Zoltán, Bartha Lajos, Lakatos Béla), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 6, 161—176 (венг.; резюме англ.)

При изучении р-ции между N_2O_4 и иодид-ионами в зависимости от конц-ии иодида, т-ры и давления было установлено, что помимо известной симметричной молекулы $O_2N - NO_2$ и молекулы NO_2, образующейся в результате ее термич. разложения, образуются также молекулы N_2O_4 иной структуры (I). Некоторые кинетические, энергетические и структурные соображения позволяют сделать вывод, что молекула I обладает кольцевой структурой, предложенной ранее (Longuet-Higgins H. C., Nature, 1947, **159**, 743). Полученные результаты показывают, что имеет место равновесие между тремя типами молекул (*A*, *B* и молекулой I, которую автор описывает резонансными структурами *C* и *D*)

A NO_2 *B*   *C*   *D*

Образование молекулы I может происходить также через образование нитрозилнитрата в качестве про-

межуточного соединения. Ионы NO^+ и NO_3^- образуются из I с промежуточным образованием нитрозилнитрата при наличии сильно полярных партнеров. С другой стороны промежуточное образование нитрозилнитрата может происходить при взаимодействии NO^+ и NO_3^-. При изучении кинетики р-ции сделан вывод, что NO_2, образующаяся при диссоциации I, определяет скорость следующих р-ций:

$$NO_2 + N_2H_4 \rightleftarrows ONO_2NO + NO_2;$$
$$NO_2 + J^- \rightarrow NO_2^- + {}^1/_2 J_2.$$

М. П.

9563. О новой кристаллической форме сульфида урана γ-US_2. Пикон, Флао (Sur une nouvelle forme cristalline γ du sulfure d'uranium S_2U. Picon Marius, Flahaut Jean), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 22, 2150—2151 (франц.)

При действии сухого H_2S на U_3S_5 при 380° получена γ-форма US_2, отличная от α- и β-форм (РЖХим, 1955, 13769) и переходящая в β-форму при 425°. γ-Форма обладает гексагональной решеткой с параметрами a 7,238 и c 4,059 А, $\rho_{рент}$ 8,175, ρ 8,12 ± 0,08, $n = 3$. По хим. свойствам α-, β- и γ-US_2 различаются незначительно. γ-Форма легче окисляется на воздухе, чем другие формы US_2. Ф. Л.

9564. Природа «γ-FeO». Франклин, Малдоэр, Фландерс (The nature of «γ-FeO». Franklin A. D., Muldawer L., Flanders P.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 340—343 (англ.)

С целью выяснения природы «γ-FeO» (I) (Lihl F., Monatsh. Chem., 1950, **81**, 632) проведено исследование I с применением магнитного, рентгенографич. и хим. методов. Исследование магнитных свойств I показало, что I состоит из двух магнитных фаз: высокотемпературной с т-рой Кюри такой же, как у Fe_3O_4, и низкотемпературной с т-рой Кюри ~200°; первая из них отождествлена с Fe_3O_4, а вторая может представлять собой Fe_3C (т-ра Кюри 200—215°) или Fe в высокодисперсном состоянии. Анализ рентгенограмм I показал, что существование I с решеткой шпинели с ионами Fe^{2+}, расположенными в пустотах, образованных ионами кислорода, а также с недостаточным кол-вом ионов кислорода, маловероятно. Таким образом, I состоит из Fe_3O_4 с небольшим кол-вом Fe, присутствующего или в свободном состоянии или в виде Fe_3C (~19%). То, что хим. анализ дает содержание Fe_2O_3 всего ~10% (вместо 69% в случае Fe_3O_4), может быть объяснено возможным окислением Fe ионами Fe^{3+} при растворении образца в к-те ($Fe + 2Fe^{3+} \rightleftarrows 3Fe^{2+}$), вследствие чего кол-во выделяющегося H_2 (на измерении которого основана аналитич. методика) значительно уменьшается. Е. М.

9565. Новые методы получения безводных иодидов металлов I и II групп. Тейлор, Грант (New preparations of anhydrous iodides of groups I and II metals. Taylor Moddie D., Grant Louis R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1507—1508 (англ.)

Описаны методы получения безводн. LiJ и BaJ_2. Для получения LiJ 19,0 *г* J_2 смешивались с 1,36 *г* LiH и помещались в реакционный сосуд, куда небольшими порциями приливался эфир из делительной воронки. После прибавления ~100 *мл* эфира выделение H_2 прекращалось и к р-ру прибавлялись еще 150 *мл* эфира После кипячения в течение 1 часа, фильтрования, отгонки эфира и сушки в вакууме при 30—35° получали 19,7 *г* LiJ (чистота свыше 99,0%, выход 98%). Для получения BaJ_2 к суспензии 12,0 *г* BaH_2 в 500 *мл* безводн. C_5H_5N прибавлялся небольшими порциями р-р 21,87 *г* NH_4J в 125 *мл* C_5H_5N. После фильтрования и сушки в вакууме при 80—100° было получено соединение $BaJ_2 \cdot C_5H_5N$, из которого C_5H_5N удалялся при нагревании в вакууме до 150—160°. Было выделено 28,6 *г* BaJ_2 (чистота, по данным анализа, 100,1%, выход 97%). Отмечена принципиальная возможность применения описанных методов для получения иодидов других металлов I и II групп периодической системы. В. Д.

9566. Основные карбонаты магния. II. Продукты реакции между хлоридом магния и бикарбонатом калия в водном растворе. Атода [The basic magnesium carbonates, (II). The reaction products between magnesium chloride and potassium bicarbonate in aqueous solution. Atoda Tetsuzo], J. Scient. Res. Inst., 1954, **48**, Sept., 173—191 (англ.)

1 *М* водн. р-ры $MgCl_2$ и $KHCO_3$ смешивались в эквимолярных кол-вах. При т-ре ниже 80° выпадает $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, устойчивый при 40°, а при 60 или 80° переходящий в аморфный основной карбонат состава $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot nH_2O$ (I), где $n \approx 7$. При 60 и 80° I устойчив, но при 100° разлагается, образуя $Mg(OH)_2$. В кристаллич. форме ($n \approx 6{,}4$) I получается как метастабильная фаза при 100°, а также при длительном стоянии аморфной формы с $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Кристаллы, образованные ниже 80°, относятся к ромбич. системе. Они устойчивы на воздухе при комнатной т-ре. Часть I см. РЖХим, 1955, 18531. В. М.

9567. Основные карбонаты магния. III. Продукты разложения водного раствора бикарбоната магния. Атода [The basic magnesium carbonates, (III). The decomposition products of aqueous magnesium bicarbonate solution. Atoda Tetsuzo], J. Scient. Res. Inst., 1955, **49**, March, 117—131 (англ.)

Исследованы соединения, осажденные из водных р-ров $Mg(HCO_3)_2$ при нагревании в течение 51, 42 и 20 дней соответственно до 60, 80 и 100°. Вначале образуется некристаллич. осадок, кристаллизующийся затем в $MgCO_3 \cdot 3H_2O$; при разложении образуется некристаллич. соединение состава $5MgO \cdot 4CO_2 \cdot nH_2O$. При 80—100° оно переходит в $Mg(OH)_2$. В. Ш.

9568. Об образовании высокомолекулярных хлоридов кремния в трубке для закаливания. Шефер (Bemerkungen zur Entstehung höhermolekularer Siliciumchloride im Abschreckrohr. Schäfer Harald), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1953, **274**, № 4-5, 265—270 (нем.)

Изучался механизм образования высокомолекулярных хлоридов кремния при синтезе в трубке для закаливания, представляющей собой кварцевую трубку (снаружи охлаждаемую водой), вдоль оси которой расположен раскаленный силитовый стержень. При пропускании через трубку смеси Ar, N_2 и H_2, насыщ. парами $SiCl_4$, у горячей стенки происходит восстановление $SiCl_4$ до $SiCl_2$ водородом или SiC силитового стержня. Продукты р-ции конденсируются у холодной стенки и стекают по наклонной трубке вместе с непрореагировавшим $SiCl_4$. При быстром охлаждении смесь паров $SiCl_4$ и $SiCl_2$, нестойкая при низких т-рах, стабилизируется с протеканием р-ции $SiCl_4 + (n-1)SiCl_2 = Si_nCl_{2n+2}$. Повышение т-ры силитового стержня, а также увеличение конц-ии водорода в газовой смеси способствуют увеличению содержания $SiCl_2$ в газовой фазе и образованию высокомолекулярного хлорида кремния. Если пары $SiCl_4$ пропускаются в смеси с H_2, то протекают р-ции: $SiCl_2 + HCl = SiHCl_3$; $SiCl_2 + H_2 = SiH_2Cl_2$ и $10SiCl_2 + H_2 = Si_{10}Cl_{20}H_2$. Э. Н.

9569. Соединения $OP(NH_2)_3$ и $SP(NH_2)_3$. Клемент, Кох (Phosphoroxytriamid und Phosphorthiotriamid. Klement Robert, Koch Otto), Chem. Ber., 1954, **87**, № 3, 333—340 (нем.)

Соединение $OP(NH_2)_3$ (I) получали по р-ции $POCl_3 + 6NH_3 = OP(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$ путем медленного приливания р-ра 30 *г* $POCl_3$ в 80 *мл* $CHCl_3$ к р-ру 34 *г* сухого NH_3 в 750 *мл* $CHCl_3$ при —10° и непрерывном перемешивании. Для разделения продуктов р-ции к смеси добавляли $(C_2H_5)_2NH$, который после трехчасового кипячения давал с NH_4Cl растворимый в $CHCl_3$ продукт, а I оставался в осадке. Чистый I имеет вид бесцветных игл, растворим в H_2O и CH_3OH, из последнего может быть перекристаллизован, в большинстве органич. р-рителей нерастворим. В сухом воздухе I устойчив, во влажном воздухе постепенно теряет NH_3 по р-ции $OP(NH_2)_3 + 2H_2O = NH_4HPO_3(NH_2) + NH_3$. С разб. щелочью I реагирует по ур-нию: $OP(NH_2)_3 + NaOH = NaPO_2(NH_2)_2 + NH_3$; таким образом, чисто неорганич. путем, можно получить диамидофосфорную к-ту. 0,1 *M* р-р I в воде имеет pH 6 и уд. электропроводность при 20° 10^{-4} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. При нагревании I до 150° начинается выделение NH_3 и полимеризация, при 600° остаток состоит из высокополимерного оксинитрида $(OPN)_n$. При сливании метанольных р-ров I и $AgNO_3$ получен белый кристаллич. осадок $[OP(NH_2)_3Ag]NO_3$ — устойчивое во влажном воздухе в-во. При смешении водн. р-ров I и $Hg(NO_3)_2$ в осадок выпадает белое хлопьевидное в-во $Hg_5[OP(NH_2)_3]_2(NO_3)_4$, имеющее строение амида ртути. $SP(NH_2)_3$ (II) получен, так же как и I, с заменой $POCl_3$ на $PSCl_3$. Легко растворим в H_2O и CH_3OH, в сухом воздухе устойчив, во влажном — теряет NH_3 по р-ции: $SP(NH_2)_3 + 3H_2O = (NH_4)_2HPO_3S + NH_3$. При нагревании II с разб. щелочью образуется $NaPOS(NH_2)_2$, с разб. к-той — H_2S. 0,1 *M* водн. р-р II имеет pH 6. Нагревание II до 100° вызывает выделение NH_3 и полимеризацию, при 800° образуется загрязненный P_3N_5. В. Р.

9570. **Изучение перекисных соединений урана и молибдена. Тридо** (Contribution a l'étude des composés peroxydes de l'uranium et du molybdène. Tridot Gabriel), Ann. chimie, 1955, **10**, mars-avril, 225—270 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 45686. Н. П.

9571. **Доказательство существования четырехвалентного кюрия. Рентгенографические данные об окислах кюрия. Аспри, Эллингер, Фрид, Захариасен** (Evidence for quadrivalent curium: X-ray data on curium oxides. Asprey L. B., Ellinger F. H., Fried S., Zachariasen W. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6 1707—1708 (англ.)

Описаны получение и рентгенографич. исследование окислов Cm. Для получения окислов применялся в основном Cm^{244} (α-активен, период полураспада 19,2 года, получен из Pu^{239} путем последовательных превращений), а также Cm^{242} (период полураспада 162 дня). Основной примесью в Cm^{244} после очистки являлся Am (~0,8%). Получение окислов Cm проводилось сначала сжиганием оксалата Cm(3+) в капилляре в атмосфере O_2 при 400°. Из этого черного продукта путем восстановления в вакууме (10^{-4} *мм* рт. ст.) при 600° получался белый или оранжево-коричневый окисел, имеющий куб. решетку. *a* 5,50 A (для псевдокуба). Путем сравнения параметра *a* с параметрами ряда аналогичных окислов (Pu_2O_3 *a* 5,52; Am_2O_3 *a* 5,515 A) соединению приписана ф-ла Cm_2O_3. Другой окисел Cm получался двумя путями: дальнейшим окислением первоначально полученного продукта смесью O_2 и O_3 при 650° с последующим медленным охлаждением до 300° в токе окислителя, а также нагреванием Cm_2O_3 в атмосфере O_2 до 650° также с медленным охлаждением. Полученный окисел имеет куб. решетку, *a* 5,372 ± 0,003 A. Экстраполяция кривой $a = f(Z)$ для окислов UO_2 (*a* 5,4700 A при 25°), NpO_2 (*a* 5,4341 A), PuO_2 (*a* 5,3960 A), AmO_2 (*a* 5,376 A) до $Z = 96$ приводит к аналогичной величине ~5,37 A. На этом основании авторы полагают установленным существование «средней валентности» Cm, приближающейся к 4. Р. О.

9572. **Водородные соединения тяжелых металлов. II. О получении водородных соединений тяжелых металлов методом Шленка и Вексельфельдера. III. О водородном соединении никеля. Зарри** (Wasserstoffverbindungen von Schwermetallen. II. Zur Darstellung von Schwermetall-Wasserstoff-Verbindungen nach der Methode von Schlenk und Weichselfelder. III. Über eine Wasserstoffverbindung des Nickels. Sarry Brigitte), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1—3, 65—99 (нем.)

Сообщение II. Получение NiH_2 из $NiCl_2$ и C_6H_5MgBr в атмосфере H_2 по методу Шленка и Вексельфельдера (Ш и В) (Schlenk W., Weichselfelder Th., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1923, **56**, 2230) не приводит к удовлетворительным результатам. Предложенный Ш и В способ размельчения $NiCl_2$ дает слишком грубый порошок, а прибор для проведения р-ции не обеспечивает эффективного перемешивания. Так как р-ция идет между в-вами в трех агрегатных состояниях, то большая часть $NiCl_2$ не успевает прореагировать и остается в конечном продукте. Определение кол-ва вошедшего в р-цию H_2 по Ш и В неточно из-за медленного установления равновесного давления паров эфира. Предложено проводить р-цию Ш и В в приборе с мешалкой с применением особо тонкоизмельченного $NiCl_2$, получаемого возгонкой при высокой т-ре в быстром токе газа. Показано, что расход H_2 пропорционален избытку C_6H_5MgBr в смеси: образующиеся вначале порции NiH_2 служат катализатором гидрирования C_6H_5MgBr. Для полного превращения $NiCl_2$ нужно брать двойной избыток C_6H_5MgBr. При соблюдении всех указанных условий конечный продукт получается в виде темного тягучего масла. Аналогичные результаты получены также в опытах с $CoCl_2$, $FeCl_2$ и $FeCl_3$.

Сообщение III. Изучена р-ция получения водородного соединения Ni по методу Ш и В. Р-цию проводили в условиях, описанных в сообщении II. Кол-во H_2, расходуемого при р-ции, в несколько раз превышает то, которое соответствует теоретич. ур-нию: $NiCl_2 + 2C_6H_5MgBr + 2H_2 \rightarrow NiH_2 + 2C_6H_6 + 2MgBrCl$. Избыток H_2 расходуется на каталитич. гидрирование бензольного ядра. В результате р-ции образуется темнокоричневое или черное тягучее масло. Иногда образуется колл. р-р, после разрушения которого замораживанием жидким воздухом оседает такое же масло. После промывки эфиром в атмосфере H_2 и высушивания получается серо-черный порошок, по внешнему виду и рентгенографически — аморфный. Средний состав продукта (в %): Ni 9,82; Mg 10,25; Cl 5,25; Br 32,20; H 0,33; органич. в-ва 42,17. Порошок спокойно горит на воздухе. При обработке водой, к-тами и при нагревании до 300° происходит разложение с бурным выделением H_2, причем кол-во выделяющегося H_2 соответствует составу NiH_2. Продукт р-ции представляет собой смесь гидрида NiH_2 с галогенидами магния и органич. в-вами. Повидимому, NiH_2 стабилизирован благодаря образованию комплексов с ароматич. соединениями — продуктами гидрирования реактива Гриньяра. Выделить NiH_2 в чистом виде не удалось; при попытке экстракции порошка пиридином последний гидрируется. Р-ция Ш и В с алифатич. реактивом Гриньяра, изоамилмагнийхлоридом, идет очень медленно и не до конца, но состав получаемого гидрида тот же. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 16137. И. С.

9573. «Соединения» инертных газов. Сток (The «compounds» of the inert gases. Stock Albert M.), Octagon, 1954, **37**, № 2, 22, 26, 29 (англ.)

Популярный обзор. Библ. 11 назв. Н. П.

9574. Изучение строения калийантимонилтартрата и калийвисмутилтартрата. I. Калийантимонилтартрат и комплексы сурьмяно-*d*-винной кислоты. Жирар (Contribution à l'étude de la constitution des émétiques d'antimoine et de bismuth. I.—Emétique ordinaire et comlexes *d*-tartroantimonieux. Girard Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 571—580 (франц.)

В разбавленных р-рах молярное понижение т-ры замерзания калийантимонилтартрата $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2H_2O$ (I) равно 3,76, что соответствует диссоциации I на ионы K^+ и $C_4H_4O_7Sb^-$. Винносурьмянистый ангидрид (II) является более слабым электролитом, но и он при весьма значительных разбавлениях диссоциирует на 2 иона. Пиридинантимонилтартрат (III) ведет себя аналогично I и в разб. р-рах диссоциирует на 2 иона, отщепляя тот же комплексный анион ($C_4H_4O_7Sb^-$). III получают взаимодействием II с C_5H_5N (IV). К смеси II и IV постепенно добавляют несколько капель воды, затем приливают избыток IV и некоторое кол-во ацетона, понижающего растворимость III. Кристаллич. осадок отделяют, промывают ацетоном и высушивают в вакууме. При нагревании до 170° I теряет 1 молекулу воды. На основании результатов ИК-спектроскопич. исследования I автор заключает, что отщепляемая при 170° вода не является конституционной. Поскольку I имеет кристаллич. строение, а продукт его дегидратации при 170° рентгеноаморфен, отщепляемая при 170° вода играет роль кристаллизационной. Поэтому полосы ИК-спектра гидратированного и обезвоженного I находятся почти в одном положении. Полоса поглощения при 1700 *см*$^{-1}$ у I отсутствует, что указывает на отсутствие связи C=O. Однако, по мнению автора, I содержит 2 ионизированные карбоксильные группы. II, помимо ионизированной карбоксильной группы, имеет двойную связь C=O и гидроксильную группу. ИК-спектры I и III сходны между собой, на основании чего автор приписывает I и III одинаковое строение. При постепенном добавлении KOH к водн. р-ру I комплекс начинает разрушаться при pH 8 с выделением Sb_2O_3, которая растворяется в избытке щелочи при pH 11. При этом вместо правовращающего I в щел. среде образуется новое левовращающее соединение, которое считают трикалийантимонилтартратом K_3SbT, где T — остаток винной к-ты (Darmois E., Bull. Soc. chim. Belgique, 1927, **36**, 67—74). Попытка выделить промежуточный тартрат состава K_2SbT не увенчалась успехом. Для получения K_3SbT 0,01 моля I растворяют в 6 *мл* 5 н. KOH и добавляют к р-ру спирт до прекращения образования осадка. Непрореагировавший KOH удаляют с помощью спирта, а кристаллич. осадок высушивают, измельчают в тонкий порошок, а затем снова высушивают при 100°. По составу полученный осадок приближается к $K_3SbC_4H_2O_7$. То же в-во образуется при взаимодействии битартрата K с $KSbO_2$. С целью получения дополнительных доказательств существования аналогичных K_3SbT трехзамещенных солей сурьмяновинной к-ты выделена менее растворимая и более устойчивая, чем K_3SbT, смешанная соль $K_2Ba_{1/2}SbT$. Для ее получения р-р 5 *г* барийантимонилтартрата в 5 *мл* р-ра KOH приливают к 30 *мл* метанола. Осадок отделяют, отмывают метанолом от KOH и высушивают. На основании полученных данных автор считает подтвержденной предложенную ранее (РЖХим, 1955, 26013) структурную ф-лу солей типа M_3SbT (M = K, Na). Н. П.

9575. Изучение внутрикомплексных соединений. 21. Некоторые производные салицилальдимина и гидросалициламида. Цумаки, Муто, Танака (側價環化合物の研究.第 21 報.サリチルアルジミン及びヒドロサリチルアミドの誘導體. 妻木德一, 武藤米一郎,田中光德), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 2, 161—164 (япон.)

При р-ции гидросалициламида *o*-$OHC_6H_4CH(NCHC_6H_4OH$-*o*$)NCHC_6H_4OH$-*o* (I) с гексамминкобальтихлоридом в водн. р-ре получен комплекс Co с салицилальдимином, *o*-OHC_6H_4CHNH, состава $Co(C_7H_6ON)_3$ (темнозеленые иглы из CH_3OH, растворим в спирте, CH_3OH, ацетоне, хорошо растворим в пиридине, $C_6H_5NO_2$). Аналогично получены подобные комплексы Co с 5-хлор-(темные желто-зеленые иглы, трудно растворим в CH_3OH, спирте, ацетоне, легко — в пиридине, $C_6H_5NO_2$), 5-бром-(свойства такие же), 5-нитро-(темный красно-коричневый порошок, растворимость аналогичная) и 3-нитросалицилальдимином. При кипячении спирт. р-ра эквимолярных кол-в $Cu(CH_3COO)_2$ и I выпадают темнозеленые кристаллы $Cu(C_7H_6ON)_2$. При гидрировании I (т. пл. 160°) в CH_3OH в присутствии Pt (из PtO_2) выпадают кристаллы дигидропроизводного I (выход 35% после перекристаллизации из CH_3OH, т. пл. 180°), который при дальнейшем гидрировании растворяется, образуя тетрагидропроизводное I (выход 27%, белые иглы, т. пл. 172°, из CH_3OH). Часть 20 см. Кюсю дайгаку рика хококу 1953, **1**, № 4. К. Д.-Г.

9576. Тетраизонитрилоферроперхлораты. II. Падоа [Perclorati di tetraisonitriloferro (II). Padoa Giovannangelo], Ann. chimica, 1955, **45**, № 1, 28—30 (итал.)

Описаны комплексы типа $[Fe(CNR)_4](ClO_4)_2$, где $R = C_6H_5$, C_6H_4Cl-*n*, $C_6H_4CH_3$-*n*, получающиеся при непосредственном взаимодействии $Fe(ClO_4)_2$ (1 моль) с соответствующим арилизонитрилом (4 моля). Комплексы представляют собой светложелтые кристаллы, растворимые в воде, спирте, хлороформе, нитробензоле, нерастворимые в эфире и бензоле. Измерения электропроводности $[Fe(CNC_6H_4CH_3$-*n*$)](ClO_4)_2$ в нитробензоле показало, что этот комплекс содержит катион $[Fe(CNC_6H_4CH_3$-*n*$)]^{2+}$ и полностью диссоциирует в разб. р-ре ($\Lambda_\infty = 42$). Диамагнетизм комплексов указывает на их плоскую структуру с координационным числом Fe(2+), равным 4. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 23518. А. С.

9577. Синтез и исследование кобальт-ди-(салицилальдегид)-2,4-диаминодифениламина и кобальт-ди-(салицилальдегид)-4,4′-диаминодифениламина. Макаров С. З., Дружинин А. Е., Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1955, № 11, 26—36

Синтезированы кобальт-ди-(салицилальдегид)-2,4-диаминодифениламин (I) и кобальт-ди-(салицилальдегид)-4,4′-диаминодифениламин (II) и исследованы кривые нагревания этих комплексов. Для синтеза I 1 *г* 2,4-диаминодифениламина растворяют в 1,9 *г* салицилового альдегида. Образовавшееся бурое шиффово основание растворяют при нагревании на водяной бане в 40 *мл* 96%-ного C_2H_5OH и прибавляют р-р 1,36 *г* $(CH_3COO)_2Co$ в 10 *мл* воды. Выпадающий красно-бурый, чернеющий при охлаждении, осадок отфильтровывают и промывают водой и спиртом. I медленно разлагается при 350—400° и не адсорбирует O_2. II может существовать в двух модификациях — желтой и красной, а также образовывать коричневый моногидрат. Желтая модификация II устойчива до 180°, при 180—220° она полиморфно превращается в красную с поглощением тепла. Выше 285° II разлагается. II сорбирует 1 вес.% O_2, образуя бурую перекись. Для синтеза моно-

гидрата II 1,0 *г* 4,4'-диаминодифениламина растворяют в 100 *мл* 96%-ного C_2H_5OH и прибавляют р-р 1,2 *г* салицилового альдегида в 20 *мл* C_2H_5OH. Светлосерые листочки выпавшего шиффова основания растворяют в водн. р-ре NaOH (из расчета кол-ва щелочи, необходимого для нейтр-ции выделяющейся затем уксусной к-ты) и приливают р-р 0,6 *г* $(CH_3COO)_2Co$ в 10 *мл* воды. Нагревают 1 час на водяной бане, оставляют на 12 час., отфильтровывают, промывают осадок водой и спиртом, сушат 3 часа при 120—130°. Моногидрат II растворяется в пиридине, слабо — в бензоле, ацетоне, CH_3OH, не растворяется в эфире и воде; при дегидратации в вакууме при 170° в течение 2 час. превращается в желтую модификацию II. Последнюю можно получить также при р-ции 1 *г* кобальт-ди-(салицилальдегида) в 50 *мл* диоксана с р-ром 0,66 *г* 4,4'-диаминодифениламина в 50 *мл* диоксана при 50—55°. Р-цию ведут в течение 1 часа, фильтруют, осадок промывают диоксаном и сушат. Выход II 1,3 *г*. Желтая модификация II растворяется в пиридине, слабо — в спирте, диоксане, толуоле, бензоле, не растворяется в эфире и воде. Для получения красной модификации II к р-ру 1 *г* кобальт-ди-(салицилальдегида) в 100 *мл* смеси сухих $CHCl_3$ и CH_3OH (1 : 1) прибавляют 0,66 *г* 4,4'-диаминодифениламина в 50 *мл* сухого $CHCl_3$. Р-цию ведут 1 час при 50—60° в токе H_2; фильтруют, осадок промывают 3 раза $CHCl_3$ и сушат в вакууме над P_2O_5. Выход 74%, считая на амин. Красная форма II растворяется в пиридине, слабо — в толуоле, бензоле, $CHCl_3$, метиловом и этиловом спиртах. Предложены возможные структуры I и II. И. С.

9578. Акво- и хлорокомплексы Co(2+) и Ni(2+) в 2-октаноле. Бивер, Треворроу, Эстилл, Иейтс, Мур [Aquo and chloro complexes of cobalt (II) and nickel (II) in 2-octanol. Beaver W. D., Trevorrow L. E., Estill W. E., Yates P. C., Moore T. E.], J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 18, 4556—4560 (англ.)

В результате спектрофотометрич. изучения систем $LiCl - Co(ClO_4)_2 - H_2O$ — 2-октанол, $CoCl_2 - LiCl - H_2O$ — 2-октанол, $CoCl_2 - H_2O$ — 2-октанол, $NiCl_2 - LiCl$ — 2-октанол получены данные в пользу существования комплексов $CoCl^+$, $CoCl_2$, $CoCl_3^-$ и $CoCl_4^{2-}$. В случае Ni^{2+} имеет место образование одного неустойчивого окрашенного хлорокомплекса. Авторы высказывают предположение о возможности существования этих комплексов в р-ре в виде полимеров с хлоридными мостиками. При изменении конц-ии H_2O в р-ре (при постоянных конц-иях Co^{2+} и Cl^-), по-видимому, имеют место р-ции: $CoCl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CoCl(H_2O)_2^+ + Cl^-$ и $CoCl(H_2O)_2^+ + 11H_2O \rightleftharpoons Co(H_2O)_{13}^{2+} + Cl^-$. Д. Т.

9579. Диродано-*бис*-диметилглиоксимокобальтикислота. Аблов А. В., Сырцова Г. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1304—1308

Диродано-*бис*-диметилглиоксимокобальтикислота (I) $H[Co(DH)_2(NCS)_2]$, где $DH = CH_3C(NOH)C(NO-)CH_3$, получалась при окислении воздухом смеси диметилглиоксима (1,2 *г*) в 25 *мл* спирта, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (1,25 *г*) и KSCN (1 *г*) в 20 *мл* воды. Из темнокоричневого фильтрата добавлением конц. HCl осаждается I в виде мелких кристаллов красновато-коричневого цвета. Лучше получать I нагреванием $H[Co(DH)_2Cl_2$ с вычисленным кол-вом KSCN. I хорошо растворяется в воде и спирте; он является сильной к-той, дающей хорошо кристаллизующиеся соли с катионами Cd, $Cu(+2H_2O)$ и $Co(+2H_2O)$. Кобальтовая соль I образуется в качестве побочного продукта при первом способе получения I. С $AgNO_3$ I дает розовато-желтый осадок $[Co(DH)_2NCS(NCSAg)]$ (II). Ag прочно связано в комплексном радикале, так как II с HCl не дает AgCl. При добавлении NH_3 к р-ру I сразу выпадает кристаллич. грязножелтый осадок роданоакво-*бис*-диметилглиоксимокобальта $[Co(DH)_2H_2O(NCS)] \cdot H_2O$ (III). При действии NaOH на I обе NCS-группы колич. удаляются из комплекса. Последняя р-ция положена в основу методики определения родана в диоксиминах Co. Поведение I может быть объяснено на основе закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева. В водн. или слабоаммиачном р-ре одна NCS-группа в I ослабляет связь Co с другой NCS-группой и последняя замещается на воду с образованием III, в щел. же р-ре NCS-группа замещается на OH-группу, которая, обладая сильным *транс*-влиянием, ослабляет связь второй оставшейся NCS-группы с Co. Поведение I по отношению к воде и щелочам может рассматриваться как новое доказательство *транс*-строения радикала $[Co(DH)_2X_2]$, где X — кислотный остаток. А. А.

9580. Разделение с большими выходами *трис*-(этилендиамин)-кобальти-иона асимметричным процессом второго порядка. Буш [High yield resolution of tris-(ethylenediamine)-cobalt (III) by a second-order asymmetric process. Busch Daryle H.], J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2747—2748 (англ.)

Описанный метод основан на том, что: а) крайне медленная рацемизация иона $[CoEn_3]^{3+}$ ускоряется в присутствии $[CoEn_3]^{2+}$ вследствие электронного обмена между этими ионами и б) диастереоизомер соли оптически лабильного комплексного иона превращается в наименее растворимую форму (асимметрич. индукция второго порядка). Кристаллизация *d*-$[CoEn_3]$ Cl(*d*-тартрата) приводит к рацемизации остающегося иона *l*-$[CoEn_3]^{3+}$, увеличивающей выход *d*-формы; применение *l*-тартрата приводит к высокому выходу *l*-$[CoEn_3]$ Cl(*l*-тартрата). Р-р 99 *г* $AgNO_3$ в 120 *мл* воды прибавлен к доведенному до объема 200 *мл* р-ру 43,5 *г* *d*-(или *l*-) винной кислоты в 117 *мл* 5 н. NaOH. Осадок тартрата серебра (I) отсосан и промыт ацетоном; последний удален отсасыванием. Выход I 106 *г*. I растерт в течение 15 мин. с нагретым до 90° р-ром 100 *г* $[CoEn_3]Cl_3$ в 400 *мл* воды; отделенный от осадка AgCl фильтрат вместе с промывными водами содержал в объеме 800 *мл* 123 *г* хлоридо-*d*-(или *l*-) тартрата $[CoEn_3]^{3+}$ (II). После испарения р-ра II в токе воздуха в течение 24 час. и отделения кристаллов активного комплекса маточный р-р повторно концентрировался в течение 3 час. и охлаждался для выделения второй порции кристаллов. Выход сырого оптически активного комплекса 60—70 *г*. При перекристаллизации из 200 *мл* нагретой до 90° воды получено 45—50 *г* оптически чистого комплекса; $[\alpha]_D = +102°, -103°$. Вязкий маточный р-р (75—100 *мл*) после отделения оптически активной формы был в течение 15 мин. продут N_2; после введения 3,5 *мл* En и 1 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (катализатора) р-р выдерживался в токе N_2 в течение 12 час. За это время выделился осадок полученного процессом второго порядка оптически активного комплекса, перекристаллизация которого дала 25—30 *г*; $[\alpha]_D + 101°, -101°$. Дополнительные кол-ва оптически активного комплекса выделены концентрированием и продолжением асимметрич. процесса в последнем маточном р-ре и фильтратах от перекристаллизации. Общий выход оптически активного комплекса 74—77% от общего кол-ва комплекса. 76—79% общего кол-ва являлись оптически чистым комплексом одной конфигурации. И. Р.

9581. Алкинильные соединения переходных металлов II. Алкинильные комплексы никеля. Наст, Вестер (Alkinylverbindungen von Übergangsmetallen. II. Alkinylokomplexe von Nickel. Nast R., Vester Kl.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 3-4, 146—156 (нем.)

При смешении р-ров $[Ni(NH_3)_6](SCN)_2$ и алкинилида щел. металла (соли ацетилена, метилацетилена или фенилацетилена) в жидком NH_3 при т-рах от —65 до —77° происходят р-ции типа: $4MC{\equiv}CR + [Ni(NH_3)_6](SCN)_2 \rightarrow M_2[Ni(-C{\equiv}CR)_4] + 2MSCN + 6NH_3$, где M = K, Na, а R = H, CH_3, C_6H_5. Необходима тщательнейшая изоляция от влаги воздуха. Тетраалкинилоникелоаты выделяются в виде кристаллоаммиакатов, очищаемых промыванием жидким NH_3 и высушиваемых в высоком вакууме при т-рах от —20 до —30°. Светло-желтый $K_2[Ni(C_2H)_4]\cdot 2NH_3$ (**I**), оранжево-желтый $K_2[Ni(C_2CH_3)_4]\cdot 2NH_3$ (**II**) и желтый $K_2[Ni(C_2C_6H_5)_4]\cdot 3NH_3$ (**III**) полностью теряют NH_3 в высоком вакууме при комнатной т-ре, углубляя окраску. $K_2[Ni(C_2H)_4]$ (**IV**), $K_2[Ni(C_2CH_3)_4]$ (**V**) и $K_2[Ni(C_2C_6H_5)_4]$ (**VI**) даже при полном отсутствии O_2 разлагаются в течение нескольких дней, постепенно сереея. Частично разложенные **IV** и **V** могут детонировать без видимой причины, выделяя сажу. **IV** и **V** детонируют при толчке, ударе или нагревании. **VI** слабо взрывает при нагревании открытым пламенем; при ударе не взрывает. **I** нерастворим в жидком NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH, ацетоне, эфире, в воде гидролизуется за несколько секунд, мгновенно разлагается разб. к-тами. **II** плохо растворим в NH_3, разлагается водой и к-тами. Растворимость **III** в жидком NH_3 при —33° равна 65—80 *мг* на 100 *мл*; при —78° значительно ниже. **III** хорошо растворим в ацетоне, из которого может быть перекристаллизован, нерастворим в CH_3OH, C_2H_5OH, эфире, C_6H_6, воде, медленно разлагается разб. H_2SO_4. Водн. р-ры цианидов быстро и количественно превращают алкинильные комплексы в $K_2[Ni(CN)_4]$. Натриевые соли менее устойчивы, чем калиевые. $Na_2[Ni(C_2H)_4]\cdot 2NH_3$ (**VII**) растворим в жидком NH_3 лучше, чем **I**. По отношению к органич. р-рителям и воде **VII** сходен с **I**. **VII** менее устойчив, чем **I**; ограниченно устойчив в атмосфере NH_3 до —10°, при комнатной т-ре быстро теряет NH_3, полностью разлагаясь. $Na_2[Ni(C_2C_6H_5)_4]\cdot 2NH_3$ (**VIII**) легко теряет NH_3 при комнатной т-ре; растворимость **VIII** в жидком NH_3 при —33° равна 0,6—0,8 *г* на 100 *мл*. **VIII** хорошо растворим в ацетоне и воде; водн. р-ры быстро разлагаются. Обработка взвеси 1—2 *г* **IV** в 60—80 *мл* жидкого NH_3 избытком р-ра K в NH_3 в отсутствие воздуха и влаги приводит к образованию желто-оранжевого $K_4[Ni(C_2H)_4]$ (**IX**), пирофорного, устойчивого в атмосфере абсолютно сухого N_2, не взрывающего при ударе, нерастворимого в жидком NH_3, бурно разлагающегося водой, CH_3OH, C_2H_5OH, ацетоном, медленно разлагающегося абс. эфиром. Величины молекулярной электропроводности показывают, что исследуемые комплексы являются электролитами. **VI** и **IX** диамагнитны и могут рассматриваться как ковалентные комплексы. Авторы считают, что **VI** имеет плоскую квадратную конфигурацию со связями dsp^2, а **IX** — тетраэдрич. конфигурацию. Описана методика получения Na- и K-солей фенилацетилена. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 21663 И. Р.

9582. Изучение многоядерных комплексов. I. Образование многоядерных гидроксокомплексов в стареющих растворах диакво-*бис*-(этилендиамин) - кобальти-иона и кинетика разложения μ-дигидроксотетра-(этилендиамин)-кобальти-иона. Расмуссен, Бьеррум [Studies on polynuclear complexes. I. Formation of polynuclear hydroxo complexes in aged solutions of diaquobis(ethylenediamine)cobalt (III) ions and kinetics of decomposition of μ-dihydroxotetrakis (ethylenediamine) cobalt (III) ion. Rasmussen Svend Erik, Bjerrum Jannik], Acta chem. scand., 1955, **9**, № 5, 735—742 (англ.)

Первая константа кислотной диссоциации равновесной смеси *цис-* и *транс*-форм $[Co\,En_2(H_2O)_2]^{3+}$ (**I**) определена потенциометрич. методом; среднее значение $\lg K_1 = -5{,}811$ почти совпадает с найденным ранее (Acta chem. scand., 1952, **6**, 1265). Постоянство K_1 показывает, что непосредственным продуктом гидролиза является только одноядерный комплекс; далее наступает чрезвычайно медленный процесс снижения pH, сопровождающийся изменением спектра поглощения р-ра. Скорость процесса особенно мала в парафинированных сосудах, в которых он не заканчивается даже за 400 дней; в контакте со стеклом процесс протекает быстрее. Введение активированного угля (норита) приводит к отщеплению En. Опытные данные не согласуются с предположениями о протекании р-ций: $2\,[CoEn_2(H_2O)_2]^{3+} \rightleftarrows [En_2Co(OH)_2CoEn_2]^{4+}$ (**II**) $+ 2H^+$ или $[CoEn_2(H_2O)OH]^{2+} + [CoEn_2(H_2O)_2]^{3+} \rightleftarrows [(H_2O)CoEn_2{-}OH{-}CoEn_2(H_2O)]^{5+}$ (**III**) $+ H_2O$; повидимому, продукты гидролиза испытывают непрерывную полимеризацию, но равновесие не смещено сильно в сторону полимеризации. При подкислении р-ра спектр поглощения **I** появляется через несколько минут. Спектры поглощения нитрата **II** различны в кислой и щел. средах. **II** является очень слабой к-той, первая константа диссоциации которой имеет порядок 10^{-10}. Спектрофотометрически изучены превращения **II** в слабощел. среде во времени; сперва образуется *цис*-дигидроксо-*бис*-(этилендиамин)-кобальти-ион, который затем медленно изомеризуется до равновесной смеси *цис-* и *транс*-форм. Спектрофотометрически установлено, что в кислой среде **II** превращается в *цис*-**I**. В стеклянных сосудах при 25° и постоянной солевой конц-ии ($1M\,NaNO_3$) скорость р-ции описывается кинетич. ур-нием $-dx/dt = k'(C^0_{Co} - x)(C^0_{H^+} + k'' - x)$, где x — конц-ия превращенного Co, $C^0_{H^+}$ — начальная конц-ия H^+, C^0_{Co} — содержание Co в *моль/л*. Значения k' и k'' (при применении для расчета десятичных логарифмов) равны $0{,}030 \pm 0{,}002$ *л мин*$^{-1}$*экв*$^{-1}$ и $0{,}0060 \pm 0{,}0015$ *экв л*$^{-1}$. Кинетич. ур-ние соответствует параллельному течению гидролиза **II** и взаимодействия **II** с H^+: $\mathbf{II} + H_2O \xrightarrow{\text{медленно}} 2\,[CoEn_2(H_2O)(OH)]^{2+}$, $\mathbf{II} + H_3O^+ \xrightarrow{\text{медленно}} \mathbf{I} + [CoEn_2(H_2O)(OH)]^{2+}$ и $[CoEn_2(H_2O)(OH)]^{2+} + H_3O^+ \xrightarrow{\text{быстро}} \mathbf{I} + H_2O$. Второе возможное объяснение предполагает промежуточное образование **III**, более быстро реагирующего с H_3O^+. Приведенное выше кинетич. ур-ние может быть выведено, если принять, что быстро устанавливается стационарное состояние с постоянной низкой конц-ией **III**; в этом случае константа скорости спонтанной р-ции гидролиза равна $k'k'' = 0{,}00018$ мин.$^{-1}$, а константа скорости р-ции с H_3O^+ равна k'. И. Р.

9583. Природа комплексов двухвалентной меди с полиакриловой и полиметакриловой кислотами. Моравец [The nature of copper (II) complexes with poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid). Morawetz Herbert], J. Polimer Sci., 1955, **17**, № 85, 442—444 (англ.)

Исследовались УФ-спектры поглощения $1{,}9\cdot 10^{-4}$ р-ров солей $Cu(2+)$ в присутствии CH_3COONa и частично нейтрализованной полиметакриловой к-ты (**I**). В присутствии **I** наблюдается максимум оптич. плотности при 262 *мμ*. Повышение оптич. плотности при понижении конц-ии **I** объяснено затруднением образования внутренних комплексов **I** и $Cu(2+)$ вследствие наличия водородных связей. Учитывая данные других авторов и результаты еще не опубликованных исследований равновесия диализа и спектров в видимой области, автор приходит к выводу, что в образовании комплекса с $Cu(2+)$ участвуют 4 карбоксильных группы **I**. Обсуждены данные об образовании комплексов $Cu(2+)$ с полиакриловой к-той. Вычислено распределение $Cu(2+)$ между различными ацетатными комплексами в присутствии различных конц-ий CH_3COONa. И. Р.

9584. Изучение комплексов металлов с аминокислотами. К ю р ш о (Contribution à l'étude des complexes métalliques des amino-acides. C u r c h o d J e a n, Thèse Doct. Fac. Sci. Univ. Paris, 1955), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 2, 224—226, (франц.)

Изучено образование комплексов Cu (2+) с α-аланином (I), β-аланином (II) и фенилаланином (III). Константы образования комплексов рассчитывались по Бьерруму, по кривым образования, построенным по данным ацидиметрич. титрования. Кроме того, использовались потенциометрич. и спектрофотометрич. методы. Показано, что I образует с Cu (2+) пять комплексов: CuR^{2+}, CuR_2^{2+}, CuR^+, CuR_2, CuR_2^+. Первые 2 комплекса обычного типа устойчивы при pH 3—4 и образуются ионом $^+H_3NCH(CH_3)COO^-$. CuR^+ и CuR_2 являются внутрикомплексными соединениями, образуемыми ионом $H_2NCH(CH_3)COO^-$, они начинают образовываться при pH 4. CuR^+ существует до pH 7,5, а CuR_2 — до pH 10. Комплекс CuR_2^+ существует в интервале pH 3,5—5,0 и содержит 1 диполярный и 1 отрицательный ион I. Комплексы такого же состава образует с Cu (2+) и II, но области существования этих комплексов сдвинуты на единицу pH в щел. сторону. Для системы III — Cu (2+) показано существование лишь двух внутренних комплексов CuR^+ и CuR_2, образующихся отрицательными ионами. Константы нестойкости комплексов определяются выражениями: $K_1 = (Cu^{2+})(R^{\pm})/(CuR^{2+})$; $K_2 = (Cu^{2+})(R^{\pm})^2/(CuR_2^{2+})$; $K_1' = (Cu^{2+})(R^-)/(CuR^+)$; $K_2' = (Cu^{2+})(R^-)^2/(CuR_2)$; $K_2'' = (Cu^{2+})(R^-)(R^{\pm})/(CuR_2^+)$. Для системы Cu (2+) — I при ионной силе $\mu = 3,0$ найдены значения $pK_1 = 0,57$; $pK_2 = 3,09$; $pK_1' = 7,51$; $pK_2' = 14,03$; $pK_2'' = 8,89$; для системы Cu (2+) — II при $\mu = 3,0$. $pK_1 = 1,20$; $pK_2 = 2,31$; $pK_1' = 6,55$; $pK_2' = 12,60$; $pK_2'' = 7,66$; для системы Cu (2+) — III при $\mu = 0,027$ $pK_1' = 7,74$; $pK_2' = 14,64$. Анализ результатов и литературных данных показывает, что удлинение боковой цепи в молекуле аддендa мало влияет на устойчивость комплекса. Введение в адденд фенильной или гидроксильной групп несколько уменьшает, а карбоксильной — увеличивает устойчивость. Обычные комплексы значительно менее устойчивы, чем внутренние, а среди последних 6-членные циклы менее устойчивы, чем 5-членные. По аналогии с аминокомплексами Cu (2+) автор приписывает исследуемым комплексам плоскую квадратную структуру со связями *dsp*². По устойчивости комплексов с аминокислотами переходные металлы располагаются в ряд: Cu > Ni > Zn > Co > Pb > Cd > Fe (2+) > Mn > Mg. И. С.

9585. Спектрофотометрическое исследование комплекса, образуемого ионами Ce^{3+} и сульфат-ионами. Н ь ю т о н, А р к а н д (A spectrophotometric study of the complex formed between cerous and sulfate ions. N e w t o n T. W., A r c a n d G.), J. Amer. Chem Soc., 1953, **75**, № 10, 2449—2453 (англ.)

В предположении, что хим. изменения, происходящие в системе $Ce^{3+} — SO_4^{2-}$, выражаются равновесием: $Ce(SO_4)_n^{(3-2n)+} \rightleftarrows Ce^{3+} + nSO_4^{2-}$ (*n* — целое положительное число), с использованием видоизменения описанного ранее метода (Lewis W. B. Thesis, University of California at Los Angeles, 1942), спектрофотометрически определена константа диссоциации *K* комплекса $CeSO_4^+$ как функция от ионной силы μ в р-ре $NaClO_4$ при 25°. Найдено, что зависимость *K* от μ (в пределах 0,2—2,0 *M*) выражается ур-нием: $\lg K = -3,371 + 6,108\,\mu^{1/2}/(1 + 1,185\,\mu^{1/2})$. Из данных определений *K* как функции т-ры для диссоциации $CeSO_4^+$ в р-ре $NaClO_4$ при $\mu = 1$ найдены значения: $\Delta F = 1,68 \pm 0,02$ *ккал*, $\Delta H = -3,64 \pm 0,30$ *ккал*, $\Delta S = -17,8 \pm 1$ энтр. ед. Д. Т.

9586. Экстракция комплекса $Ti(SCN)_4$ метилизобутилкетоном. Природа ионов титана в кислом растворе. Д е л а ф о с с [Extraction du complexe $Ti(SCN)_4$ par la méthylisobutylcétone. Nature des ions titaniques en solution acide. D e l a f o s s e D e n i s e], C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 20, 1991—1992 (франц.)

В водн. р-рах желтые роданидные комплексы Ti (4+) мало устойчивы и могут существовать только при повышенной конц-ии ионов SCN^-. Однако нужная конц-ия не может быть достигнута, поскольку Ti (4+) катализирует разложение роданидов в кислом р-ре. Для экстракции желтых комплексов применен метилизобутилкетон (I) из-за его малой диэлектрич. постоянной. На основании изучения распределения перхлората Ti (4+) между водой и I при изменяющейся конц-ии ионов, участвующих в равновесии: $TiOH^{3+}_{(aq)} + 4ClO^-_{4(aq)} + H^+_{(aq)} \rightleftarrows Ti(ClO_4)_{4s} + H_2O_{(s)}$, автор вычисляет константу $K = [TiOH^{3+}]_{(aq)}[ClO_4^-]^4_{(aq)}[H^+]_{(aq)}/[Ti(ClO_4)_4]_{(s)}$, оказавшуюся равной $4,3 \cdot 10^3$ (индекс «*s*» относится к р-рителю). В условиях опыта $TiOH^{3+}$ является единственной ионной формой Ti (4+). В согласии с этим результатом полярографич. методом установлено, что при pH < 0,3 Ti (4+) находится в виде $TiOH^{3+}$, а при pH > 0,4 — виде TiO^{2+}. На основании результатов изучения распределения Ti (4+) между водой и I автор заключает, что в значительном интервале конц-ий Ti (4+) и SCN^- в I существует только один желтый роданидный комплекс: $TiOH^{3+}_{(aq)} + 4SCN^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightleftarrows Ti(SCN)_{4(s)} + H_2O_{(s)}$. Константа равновесия этой р-ции $K = [TiOH^{3+}]_{(aq)}[SCN^-]^4_{(aq)}[H^+]_{(aq)}/[Ti(SCN)_4]_{(s)} = 1,2 \cdot 10^{-2}$. В р-рителе константа равновесия $Ti(ClO_4)_4 + 4HSCN \rightleftarrows Ti(SCN)_4 + 4HClO_4$ $K = [Ti(ClO_4)_4][HSCN]^4/[Ti(SCN)_4][HClO_4]^4 = 5$. Н. П.

9587. Устойчивость внутрикомплексных соединений металлов. VI. Нитрилотрикарбоновые кислоты. Ч а б е р е к, М а р т е л л (Stability of metal chelates. VI. Nitrilotricarboxylic acids. C h a b e r e k S., Jr, M a r t e l l A. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 12, 2888—2892 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования (Часть V, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5052) изучались диссоциация нитрилодиуксуснопропионовой, нитрилодипропионовоуксусной и нитрилотрипропионовой к-т и устойчивость внутрикомплексных соединений этих к-т с Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Mg^{2+} при 30° в 0,1 *M* водн. р-ре KCl. Полученные данные приведены в таблице и на графиках. Обсуждена сравнительная устойчивость комплексов. Д. Т.

9588. Электрохимическое исследование комплексных соединений марганца с триэтаноламином и его производными. Ф о ш е р р, Б е н а з е (Étude électrochimique des complexes du manganèse avec la triéthanolamine et ses dérivés. F a u c h e r r e J a c q u e s, B e n a z e t C l a u d e), Bull. Soc. Chim. France, 1955, № 6, 841—843 (франц.)

Полярографически установлено, что в отсутствие O_2 ион Mn^{2+} обратимо образует в щел. среде бесцветный комплекс с триэтаноламином (T) по ур-нию $Mn^{2+} + T + 4OH^- \rightleftarrows [MnT(OH)_4]^{2-}$. Полная константа устойчивости комплекса $K = [MnT(OH)_4^{2-}]/[Mn^{2+}][T][OH^-]^4 \approx 10^{11}$. (Возможно, что ф-ла иона $MnTO_2^{2-}$; отщепление молекул воды из внутренней сферы предусмотрено и для

других, описываемых ниже, комплексов.) В присутствии O_2 этот ион легко окисляется до зеленого $[MnT(OH)_4]^-$. При конц-ии $OH^- < 0,1$ *M*, возможно, образуется $[MnT(OH)_2]^0$. Анион диэтиламиномоноуксусной к-ты $(C_2H_4OH)_2N(C_2H_2O_2)^-$ (Em) образует в щел. среде бесцветный комплекс с Mn^{2+} состава $[MnEm(OH)_2]^-$ с полной константой устойчивости $K \approx 6\cdot10^9$; в присутствии следов O_2 образуется осадок MnO_2, так как комплекс Mn^{3+} состава $[MnEm(OH)_4]^{2-}$ неустойчив. Анион этаноламиндиуксусной к-ты $(C_2H_4OH)N(C_2H_2O_2)_2^{2-}$ (Ed^{2-}) в тех же условиях образует $[MnEd(OH)_2]^{2-}$ ($K \approx 10^{10}$), окисляющийся до соломенно-желтого устойчивого $[MnEd(OH)_4]^{3-}$. Анион нитрилотриуксусной к-ты $N(C_2H_2O_2)_3^{3-}$ (C_1^{3-}) в тех же условиях образует бесцветный $[MnC_1(OH)_2]^{3-}$ ($K \approx 10^{11}$), окисляющийся при действии O_2 с выделением MnO_2. Сопоставляя потенциалы полуволны 0,001 *M* р-ров солей ряда металлов в присутствии 0,2 *M* T, Em^-, Ed^{2-} или C_1^{3-} в 1 *M* KOH, авторы отмечают возможность ряда аналитич. применений. 1. Полярографич. определение малых кол-в Mn в кобальтовых и хромовых сталях: 200 *мг* образца растворяют в 20 *мл* HCl при слабом нагревании, вводят 10 *мл* HNO_3 ($d = 1,4$) и кипятят 5 мин., вводят 10 *мл* $HClO_4$ ($d = 1,61$), выпаривают почти досуха, обрабатывают 10 *мл* р-ра 1 *M* по Na_3C_1 и 2*M* по NaOH и (в случае необходимости) нагревают для растворения WO_3; охлаждают р-р, переводят в колбу емк. 50 *мл*, прибавляют 1 *мл* р-ра метилцеллюлозы (4 *г/л*) и доводят до метки смесью T и NaOH; растворенный в р-ре NaOH кислород окисляет Mn^{2+} до Mn^{3+}, который определяют полярографически в токе N_2 в аликвотной части р-ра, используя катодную волну. Стандартом служит р-р $MnSO_4$. Если сталь содержит Cu, то после выпаривания р-ра почти досуха вводят 5 *мл* ацетатного буфера и немного Zn-пыли и взбалтывают 2 мин.; повторно вводят Zn-пыль, взбалтывают 1 мин., вводят 5 *мл* 1 *M* Na_3C_1 и отфильтровывают от избытка Zn; промывают фильтр 5 *мл* 1 *M* Na_3C_1 и 25 *мл* смеси 1 *M* T и 2 *M* NaOH, вводят 1 *мл* тилозы (4 *г/л*), доводят той же смесью до метки, вводят 2—3 кристаллика K_2CrO_4 (для окисления Fe^{2+} до Fe^{3+}) и полярографируют аликвотную часть р-ра. 2. Определение больших кол-в Mn (20—50 *мг*) амперометрич. титрованием р-ром $FeSO_4$ в токе N_2 в присутствии Na_3C_1 и T. 3. Указана возможность использования быстрого окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} в присутствии T с последующим полярографированием Mn^{3+} для определения O_2 в воде. И. Р.

9589. Полимеризация цитратного, малатного, тартратного и лактатного комплексов уранил-иона. Фелдман, Хавилл, Ньюман (Polymerization of uranyl-citrate,-malate,-tartrate and -lactate complexes. Feldman Isaac, Havill Jean R., Neuman W. F.), J. Amer. Chem. Soc. 1954, **76**, № 18, 4726—4732 (англ.)

Методом потенциометрич титрования и спектрофотометрически с применением метода непрерывных изменений исследовался состав комплексов в р-рах $UO_2(NO_3)_2$ и лимонной (**I**), яблочной (**II**), винной (**III**) и молочной (**IV**) к-т. В согласии с прежними результатами (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3593; РЖХим, 1955, 18562) установлено, что в эквимолярных смесях $UO_2(NO_3)_2$ с **I**, **II** и **III** при pH 3,5—4,5 образуются двуядерные комплексы с молярным отношением U : анион = 2 : 2. В этих комплексах атомы U связаны между собой кислородными или гидроксильными мостиками. Спектры поглощения комплексов с **I**, **II** и **III** сходны между собой и отличны от спектров поглощения комплексов с **IV**, малоновой и трикарбаллиловой к-тами. Авторы считают, что сходство спектров обусловлено идентичностью электронной конфигурации атомов U в комплексах с **I**, **II** и **III** и связывают это с наличием в комплексах тридентатных группировок из двух групп COOH и одной группы OH. При pH 8 и отношении U : анион = 1 : 1 в смесях с **I** и **III** имеет место образование комплексов 3 : 2. В смесях с отношением 1 : 5 при pH 8,5 образуются трехядерные комплексы 3 : 3. Комплексы 3 : 2 и 3 : 3 находятся в равновесии между собой, относительные кол-ва их зависят от кол-ва присутствующих анионов. Устойчивость комплексов 3 : 3 по сравнению с комплексами 3 : 2 уменьшается в ряду **II**>**III**>**I**, что объясняется электростатич. отталкиванием групп $-CH_2COO^-$. Рассмотрены возможные структуры комплексов 2 : 2, 3 : 2 и 3 : 3 с кислородными или гидроксильными мостиками между атомами U. Д. К.

9590. Окисление цистином комплекса цистеина с двухвалентным железом. Окислительный потенциал системы цистин — цистеин. Танака, Кольтгофф, Стрикс (Oxidation of ferrous-cysteinate complex by cystine. Oxidation potential of the cystine — cysteine system. Tanaka Nobuyuki, Kolthoff I. M., Stricks W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 2004—2006 (англ.)

Для подтверждения наблюденного авторами ранее окисления комплекса цистеина с Fe(2+) цистином до цистеината Fe(3+) (РЖХим, 1956, 3637) спектрофотометрически определялась конц-ия комплекса Fe(3+) в отсутствие воздуха в аммиачных буферных р-рах при pH 10, содержащих различные конц-ии комплекса Fe(2+), цистина и свободного цистеина. Константа равновесия р-ции $2Fe(RS)_2^{2-} + {}^-RSSR^- \rightleftarrows 2Fe(RS)_3^{3-}$ найдена равной $2,5\cdot10^{-3}$. Для вычисления окислительного потенциала $E°$, соответствующего р-ции $\pm RSSR \pm + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2RSH \pm$, определена константа равновесия р-ции $2Fe^{2+} + \pm RSSR \pm + 2H^+ \rightleftarrows 2Fe^{3+} + 2RSH\pm$. Найдено значение $5,3\cdot10^{-24}$ при 25°, откуда вычислено $E° = +0,08$ *в* по отношению к н. в. э. А. Г.

9591. Неорганические комплексные соединения содержащие полидентатные группы. XI. Влияние иона OH⁻ на *бис*-(этилендиамин)-купро-ион. Йонассен, Ривс, Сигал [Inorganic complex compounds containing polydentate groups. XI. Effect of hydroxide ion on the bis-ethylenediaminecopper (II) ion. Jonassen Hans B., Reeves Richard E., Segal Leon], J. Amer. Chem. Soc. 1955, **77**, № 10, 2748—2749 (англ.)

Спектрофотометрически (в области 400—800 *мμ*) изучены спектры поглощения 0,01 *M* $[Cu(En)_2]^{2+}$ и смесей его с NaOH. Пересечение всех кривых при 590 *мμ* показывает образование второго комплексного иона; резкое отличие спектров поглощения от спектра поглощения $[Cu(En)]^{2+}$ приводит к выводу об образовании пятиковалентного комплекса $[Cu(En)_2OH]^+$ (**I**). Это предположение качественно подтверждается кривой кондуктометрич. титрования смеси En и NaOH р-ром $Cu(NO_3)_2$. Из кривых поглощения света вычислено среднее значение константы равновесия р-ции: $[Cu(En)_2]^{2+} + OH^- \rightleftarrows [Cu(En)_2OH]^+$; $\lg K = 0,7301$. Образование **I** объясняет увеличение растворимости $Cu(OH)_2$ в р-рах En при прибавлении NaOH; принято, что **I** и $Cu(OH)_2$ обратимо образуют $[Cu(En)_2]^{2+}$ и купраты, $[Cu(OH)_3]^-$ и $[Cu(OH)_4]^{2-}$. Часть X см. РЖХим, 1955, 26001. И. Р.

9592. Термодинамические величины, связанные с взаимодействием этилендиаминтетраацетата и ионов щелочноземельных металлов. Карини, Мартелл (Thermodynamic quantities associated with the interaction between ethylenediaminetetraacetate and alkaline earth ions. Carini Francis F., Martell Arthur E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 8, 2153—2157 (англ.)

При т-рах 0—30° и при различных конц-иях измерены э. д. с. цепей типа $Pt — H_2, K^{+(m_1)}, M^{2+(m_2)}, Cl^{-(m_3)}, H_nY^{n-4(m_4)}$, AgCl—Ag, где M^{2+}—ион щел.-зем. металла, Y^{4-} — этилендиаминтетраацетат-ион, а $n = 0—2$. Экстраполяцией к бесконечному разбавлению получены значения «свободных энергий» ΔF° р-ций $M^{2+} + Y^{4-} \rightarrow MY^{2-}$ в водн. р-рах, из которых вычислены термодинамич. константы равновесия $K = a_{MY^{2-}} / a_{M^{2+}} a_{Y^{4-}}$. В таблице приведены значения $\lg K$ и ΔF° от 0 до 30° через каждые 5°. Для ионов Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} при 25° значения $\lg K$ соответственно 9,09; 10,98; 8,76; 7,73; значения $-\Delta F^\circ$ 12,40; 14,97; 11,90 и 10,54 *ккал*. Среднее для интервала 0—30° значения—ΔH° (в *ккал*) и ΔS° (в энтр. ед.) для этих ионов равны соответственно 2,9 и 32; 2,5 и 42; 4,1 и 26; 4,1 и 22. С повышением т-ры величины $\lg K$ для всех четырех ионов незначительно падают, а величины $-\Delta F^\circ$ возрастают. Незначительность значений $-\Delta H^\circ$ внутрикомплексных соединений объяснена тем, что при дегидратации ионов M^{2+} затрачивается приблизительно то же кол-во энергии, которое выделяется при образовании связей M^{2+} с Y^{4-}. Высокая устойчивость образующихся комплексов обусловливается большими значениями ΔS°; рост энтропии вызывается уменьшением заряда и увеличением размера образующихся ионов и, главным образом, увеличением числа частиц (вследствие вытеснения молекул воды, гидратировавших ионы M^{2+}). Рост ΔS° при переходе от р-ции Y^{4-} с Mg^{2+} к р-ции Y^{4-} с Ca^{2+} объяснен авторами тем, что координационное число Mg и кол-во гидратирующих Mg^{2+} молекул воды меньше, чем для ионов других щел.-зем. металлов; падение ΔS° для р-ций с участием Sr^{2+} и Ba^{2+} объяснено увеличением напряжений в циклах при увеличении радиусов ионов. Непрочность комплексов M^{2+} с полиаминами, также способными к образованию полидентатных соединений, вероятно, вызвана большими положительными значениями ΔH°. И. Р.

9593. Теплоты и энтропии реакций ионов металлов с этилендиаминтетраацетат-ионом. Чарльз (Heats and entropies of reaction of metal ions with ethylenediaminetetraacetate. Charles Robert G.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5854—5858 (англ.)

Калориметрически определены теплоты р-ций (ΔH°) р-ров ряда ионов M^{z+}, где $z = 2$ или 1, с р-ром этилендиаминтетраацетата натрия Na_4Y при $25 \pm 0{,}01°$. Общее ур-ние р-ций: $M^{z+}_{водн} + Y^{4-}_{водн} \rightleftarrows MY^{4-z}_{водн} + xH_2O$. В расчеты введены поправки на содержание ионов NaY^{3-} и HY^{3-} в исходных р-рах Na_4Y, использующие вычисленные конц-ии их и опытно определенные теплоты р-ций р-ров Na и $N(CH_3)Y$. Значения ΔH° для р-ций эквивалентных кол-в Y^{4-} и M^{z+} для ионов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Na^+ и Li^+ равны соответственно —8,2, —7,6, —4,1, —5,2, —4,5, —9,1, —13,1, +3,1, —5,8, —4,2, —5,1, —1,4 и 0,1 *ккал*. При двукратном избытке Y^{4-} эти величины уменьшаются на 0—0,7 *ккал*. Найденные величины ΔH° для р-ций Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} не отличаются от выведенных ранее (реф. 9592) в пределах ошибок опыта; только для р-ции Mg^{2+} различие существенно. Из приведенных выше величин ΔH° и литературных данных для $\lg K$ вычислены энтропии р-ций ΔS°, равные (для указанных выше ионов, в том же порядке написания) 55, 55, 58, 41, 55, 38, 35, 52, 31, 26, 18, 3 и 13 энтр. ед. Для р-ций со всеми ионами, кроме Pb^{2+}, Zn^{2+} и Cu^{2+} характер зависимости ΔS° от $\overline{S}^\circ$ ($\overline{S}^\circ$ — парц. молярная энтропия данного в-ва) указывает на постоянство сумм $\overline{S}^\circ_{MY} + x\overline{S}^\circ_{H_2O}$; последнее объяснено тем, что уменьшение энтропии при образовании каждого внутрикомплексного цикла почти компенсируется возрастанием энтропии вследствие вытеснения одной молекулы воды из координационной сферы металла. Предположено, что для ионов Zn^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+} различны координационные числа для воды и Y. В ряде случаев устойчивость комплексов определяется в основном большой величиной ΔS°. Порядок изменения ΔH° и ΔF° при переходе от металла к металлу существенно различен; порядок изменения ΔF° в основном совпадает с известным порядком изменения ΔF° р-ций с другими аддендами (РЖХим, 1956, 3653). Для части ионов $-\Delta H^\circ$ растет с увеличением $Zx_m r$ (Z — заряд, r — радиус, x_m — электроотрицательность катиона); эта зависимость близка к линейной. И. Р.

9594. Вопросы спектрофотометрии растворов комплексных соединений. Бабко А. К., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 4, 533—540

Критическое рассмотрение 54-го тома Уч. зап. Харьковск. ун-та, содержащего «Тр. хим. факультета и н.-и. ин-та химии ХГУ», том 12. В. Ш.

9595. О фторировании нитрида бора. Глемзер, Хезелер (Über die Fluorierung von Borstickstoff. Glemser Oskar, Haeseler Harke), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 3—4, 141—145 (нем.)

При действии жидкого фтористого водорода, содержащего небольшие кол-ва воды (94% HF) на BN почти количественно протекает р-ция $BN + 4HF \rightarrow NH_4BF_4$; продукт идентифицирован хим. анализом и рентгенографически. BN самовозгорается в токе F_2; количественно протекает р-ция $2BN + 3F_2 \rightarrow 2BF_3 + N_2$. И. Р.

9596. Реакции окисления силицидов кальция. Кретьен, Фрейндлик, Бичара (Les réactions d'oxydation des siliciures de calcium. Chrétien André, Freundlich William, Bichara Michel), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 17, 1045—1047 (франц.)

Окисление $CaSi_2$ протекает по схеме: $2CaSi_2 + 2O_2 \rightarrow \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + 3Si$. Окисление CaSi идет в несколько стадий: $2CaSi + O_2 \rightarrow 2CaO + 2Si$; $2CaSi + 2Si \rightarrow \rightarrow 2CaSi_2$; $2CaSi_2 + 2O_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3Si$; суммарно: $4CaSi + 3O_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + 2CaO + 3Si$. Аналогично протекает окисление Ca_2Si. М. Л.

9597 Д. О механохимической диссоциации минеральных карбонатов. Макковский (Über die mechanochemische Dissoziation mineralischer Karbonate. Mackowski. Diss. Techn. Hochsch., Wien, 1955), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 12, 17 (нем.)

9598 Д. О низших фторидах титана. Пицка (Über niedere Titanfluoride. Pietzka Gerhard. Diss. Techn. H., Hannover, 1953, 80 Bl., Tab.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 226 (нем.)

9599 Д. О разделении редкоземельных элементов путем фракционированного осаждения карбонатов. Мюллер (Über die Trennung der seltenen Erden durch fraktionierte Carbonatfällung. Müller Jürgen. Diss. Techn. H., Hannover, 1953, 95 Bl., Tab., Taf.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 226 (нем.)

9600 Д. Амиды и имиды низших кислородных кислот серы. Геріг (Die Amide und Imide von niederen Schwefelsauerstoffsäuren. Gehrig Oscar. Diss. Naturwiss.-math. F. Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 223 (нем.)

9601 Д. Исследования гидролиза оксихлорида фосфора. Шульц (Untersuchungen über die Hydrolyse des Phosphoroxychlorids. Schulz Peter. Diss. Math-naturwiss. F. Göttingen, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 74 (нем.)

9602 Д. **О соединениях серы с азотом. S_7NH, $S_4(NH)_4$ и их производные. К о х** (Zur Kenntnis von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. Heptaschwefelimid, Tetraschwefeltetraimid und ihre Derivate. K o c h W e r n e r. Diss. Naturwiss.-math. F. Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 224 (нем.)

9603 Д. **К вопросу о получении фтора химическими методами. О п г е н х о ф ф** (Zur Frage der Fluorgewinnung auf chemischen Wege. O p g e n h o f f P a u l. Diss. Math.-naturwiss. F. Bonn, 1953, 68 Bl., Abb.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 226 (нем.)

См. также: Элементы и простые в-ва 8947, 9091. Строение и св-ва молекул и кристаллов 9060, 9096—9103, 9106, 9107, 9109, 9111—9116, 9126—9127, 9310, 9312, 9330, 9360, 9382, Кинетика и механизмы неорг. реакций 9356—9359, 9381, 9383. Комплексные соед. 9056, 9088—9090, 9105. Системы: металлич. 9334; и др. 9335

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

9604. **К вопросу о возможности использования радиометрических методов для поисков нефтяных месторождений. А л е к с е е в Ф., Г р у м б к о в А., К и р ш ф е л ь д т Ю.**, Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. техн. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 253—266 (резюме англ.)

Опытные полевые наблюдения проводились для поисков нефтяных месторождений, с аппаратурой, использующей разрядные счетчики с автоматич. записью интенсивности γ-излучения. Для измерения радиоактивности пород и жидкостей в лаборатории применялись сцинтиляционные индикаторы α- и γ-излучений. В результате было установлено, что одни месторождения характеризуются пониженным значением интенсивности γ-излучения в сводовой части месторождения и поясом повышенных значений интенсивности γ-излучения, окантуривающем нефтеносную продуктивную часть залежи, а для других месторождений получена обратная картина. Рассматриваются некоторые частные вопросы и даются теоретич. расчеты для выяснения механизма возникновения радиоактивных γ-аномалий и влияние на них и на распределение радиоактивности поверхностных слоев земли, нефтей и глубинных вод. По мнению авторов, радиометрич. съемка может оказать помощь в решении геологич. и структурных вопросов при нефтепоисковых и разведочных работах. В. Б.

9605. **Разделение нефтеносных и водоносных пластов в обсаженных скважинах радиоактивными методами исследования. Х о л и н А. И.**, Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. техн. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 267—283 (резюме англ.)

Для расчленения пласта-коллектора по нефтеводонасыщенности предлагаются следуюшие способы: измерение по стволу скважины плотности тепловых нейтронов, измерение интенсивности нейтронного γ-излучения, анализ спектра этого излучения, закачка в скважину активированных радиоактивными изотопами жидкостей или хим. реагентов, способных преимущественно проникать в водоносную или нефтеносную часть пласта. Приведены результаты эксперим. проверки указанных методов, а также даны указания по технике их применения на практике. В. Б.

9606. **Возможности использования метода активации натрия для выявления нефтеносных и водоносных пластов и определения водонефтяного контакта в условиях обсаженной колонной скважины. К у х а р е н к о Н. К., О д и н о к о в В. П., Ш и м е л е в и ч Ю. С.**, Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. техн. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 284—301 (резюме англ.)

Дается физич. обоснование метода активации Na, рассматривается ряд условий для успешного применения метода и приводятся данные опробования его в промысловых условиях. Результаты испытаний показывают, что по сравнению с методом нейтронного гамма-карротажа метод активации Na дает более четкое разделение водоносных и нефтеносных пластов. В. Б.

9607. **Перспективы использования радиоактивных излучений в разведке и разработке нефтяных месторождений. Ф л е р о в Г. Н., А л е к с е е в Ф. А.**, Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955, Заседания отд. техн. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 302—319 (резюме англ.)

Для изучения литологич. состава и корреляции разрезов с успехом используются γ-карротаж и нейтронный гамма-карротаж. Для расчленения водоносных и нефтеносных пластов перспективным является метод использования наведенной нейтронами радиоактивности Al^{28} и Na^{24}. С помощью радиоактивных индикаторов, вводимых с водой в инжекционную скважину и определяемых качественно и количественно на выходе в эксплуатационных скважинах, можно решить задачу контроля за движением пластовых вод и за движением по пласту нефти в процессе разработки нефтяного месторождения. В качестве радиоактивных индикаторов авторы указывают J^{131}, C^{14} и H^3. С целью повышения чувствительности эффективности аппаратуры рекомендуется применение сцинтилляционных счетчиков. В. Б.

9608. **Изотопы свинца и их геохимическое значение. В и н о г р а д о в А. П.**, Сессия АН СССР по мирному использованию атом. энергии, 1955. Заседания отд. хим. н. М., Изд-во АН СССР, 1955, 320—361 (резюме англ.)

Соотношение изотопов Pb между собой и распределение U, Th, Pb в метеоритах, породах и по оболочкам Земли (силикатная и железная фазы) показывают, что в железной фазе имеется первичный свинец, существовавший до отвердения в-ва, и что прирост радиогенного Pb в этой фазе относительно мал. Выделено несколько типов свинцов: первичный, рудный, Pb пород, обыкновенный (любая смесь рудного и породного Pb), урановый, ториевый. Приведены анализы свинцов пород и рассмотрены соотношения их и связанных с ними рудных свинцов. Pb базальта имеет более низкие изотопные отношения, чем Pb гранита. Рассмотрены аномальные свинцы (Алтай, Джоплин, Седбери и др.). Общий вывод— рудный Pb отторгается от разных пород (магмы), поскольку он имеет различный изотопный состав в зависимости от времени процесса. Приведена таблица ∼250 определений изотопного состава рудных свинцов из разных месторождений; из них ∼ 40 новых анализов. Дана таблица средних изотопных составов Pb галенитов по возрастным группам.

До 20% образцов не коррелируется с геологич. возрастом, нередко это имеет региональный характер. Причинами этих аномалий являются: отклонение от среднего содержания U и Th в породах, смешивание различных Pb, потеря породой или минералом U, Ra, Rn, Pb. Для Th независимая миграция почти исключена. Рассмотрено влияние каждого фактора. Длительность и неоднократность процесса отторжения рудного свинца от магмы также играет свою роль в возникновении аномальных по возрасту случаев. При определении абс. возраста по отношению Pb^{207}/Pb^{206}, Pb^{206}/U^{238}, Pb^{207}/U^{235}, Pb^{208}/Th^{232} устанавливается более высокий возраст по Pb^{207}/Pb^{206}. Рассмотрено влияние потерь U, Pb и Rn на оценку возраста. Потеря Pb и U не отражается на возрасте по Pb^{207}/Pb^{206}. Для собственно аномальных свинцов наибольшие отклонения наблюдаются для Pb^{208} и Pb^{206}, т. е. добавки этих изотопов произошли в наше время. Вся сумма данных по возрастам свинцов и пород устанавливает существование самых древних ядер континентов в Карелии, на Украине, в Онтарио и Йеллоу Найфе (Канада), в Африке и т. д. и свидетельствует о том, что свинцовый метод позволит дифференцировать и коррелировать древние породы для различных материков. Графики «время — изотопный состав», показывая характер накопления каждого изотопа, говорят об относительно большой дисперсии изотопного состава свинцов, особенно молодых, о малом влиянии отношения Th/U на возраст древних свинцов и о нарушении корреляции возраста с изотопич. составом. В заключение рассматривается вопрос о возрасте Земли. При условии, что за него принимается начало образования Pb^{207}, оценка возраста Земли дает цифру $5 \cdot 10^9$ лет. Не учитывается влияние на отношение U, Th, Pb процесса образования оболочек Земли. Изучение изотопов Pb даст возможность определять возраст и позволит углубиться в природу процесса рудообразования.
Л. Т.

9609. Колебания естественной и искусственной радиоактивности в атмосфере. Танаевская, Васси (Variations de la radioactivité naturelle et artificielle de l'atmosphère. Tanaevsky Olga, m-lle, Vassy Étienne), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 1, 38—40 (франц.)

Научной станцией в Веселой Долине изучалась радиоактивность воздуха в 4 *м* от уровня земли за период с декабря 1953 до конца мая 1955 г. Максим. содержание радона в воздухе наблюдалось, за некоторыми исключениями, во время затишья и обычно резко падало при наличии ветра. Радиоактивность дождевой воды, которая собиралась в спец. дождемер, оказалась довольно значительной. Изучение сухого остатка атмосферных осадков показало, что они содержат радиоэлементы с большим периодом полураспада, повидимому, искусств. происхождения. Автор указывает на их вероятную связь с производившимися атомными взрывами.
В. К.

9610. Образование и разрушение атомов химических элементов в космосе. Бурксер Е. С., Утворення і руйнування атомів хімічних елементів у космосі. Бурксер Е. А., Вісник АН УССР, 1955, № 2, 15—19 (укр.)

Обсуждение проблем космогонии — регенерации ядер H и пополнения ресурсов радиоактивных в-в.
М. Г.

9611. Химические реакции на расстоянии в твердом веществе в металлургии и геологии. Перрен (Réaction chimique à distance dans le solide en métallurgie et géologie. Perrin René), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 19, 1846—1849 (франц.)

Под р-цией в твердом в-ве на расстоянии автор подразумевает хим. взаимодействие между двумя в-вами посредством диффузии следов элементов через разделяющие их кристаллы. Приводятся примеры из металлургии: 1) диффузия углерода при нагревании твердой стали до 650° во влажной атмосфере, 2) окисление латуни при 380° посредством пара вследствие диффузии кислорода воды в кристаллах меди. В горных породах, находящихся в равновесии, парц. свободная энергия различных элементов должна быть одинакова в различных кристаллах. Изменение условий т-ры и давления должно приводить к реорганизации кристаллов посредством диффузии в твердом в-ве, на которую накладывается кинетика миграции с привносом одних элементов и выносом других. Этим процессом автор объясняет распространение фронта гранитизации.
В. К.

9612. К вопросу о температуре образования и температуре разложения каинита. Линштедт (Zur Frage der Bildungs- und der Zerfallstemperatur des Kainits. Linstedt H.), Neus Jahrb. Mineralogie. Monatsh., 1955, № 7, 157—160 (нем.)

Опыты производились с чистым синтетич. каинитом ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), полученным из р-ра с 82 мол.% $MgCl_2$, 9 мол. % $MgSO_4$ и 9 мол.% K_2SO_4, что соответствует 833 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 111 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 78,5 *г* K_2SO_4. Кристаллизация каинита происходит уже при 95°, но основная масса выпадает при 50°. Полученные из р-ра при 50° кристаллы размером до 5 *мм* проверены рентгенографич. и гониометрич. исследованиями. Дебаеграммы всех «чистых» кристаллов показали присутствие KCl, а также слабые линии кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$) и следы лангбейнита ($K_2SO_4 \times 2MgSO_4$). В загрязненных образцах линии лангбейнита резко увеличивают свою интенсивность, а линии KCl ослабевают. Исследуемые образцы истирались до состояния пудры и подвергались в течение 3 месяцев нагреву при 142°, но не давали в течение всего этого срока никаких изменений дебаеграмм. Повышение т-ры до 155° в течение 1—2 час. приводило к разрушению решетки каинита. Начало разрушения у отдельных кристаллов колеблется между 143 и 150°. Разложение загрязненных образцов начинается уже при 120° после 2 час. нагревания. Аналогичным образом влияет на т-ру разложения влажность образцов.
Г. В.

9613. О характере и значении метасоматических замещений в образовании вторичных залежей целестина. Каржаув К. Т., Изв. АН УзССР, 1955, № 6, 63—70 (резюме узб.)

Описываются случаи замещения целестином (I) доломита и гипса. В доломитах I образует извилистой формы прожилки, жеодовые выделения и заполняет ядра раковин гастропод. Обломки терригенного кварца, содержащиеся в доломите, в результате метасоматич. замещения оказались заключенными в кристаллах I. По предположению автора, щел. воды, захватившие Sr из огипсованных доломитовых пород с включениями I, просочились в доломиты, вступая с ними в р-цию: $(HCO_3^- + CO_3^{2-} + 2H_2O + 2CO_2 + SO_4^{2-} + Sr^{2+} + Ca^{2+}) + CaCO_3 \cdot MgCO_3 \rightarrow 2Ca(HCO_3)_2 \cdot Mg(HCO_3)_2 + SrSO_4$. Во втором случае крутопадающий пласт ангидрита ближе к поверхности гидратируется в гипс, и последний в свою очередь далее замещается I. В кристаллах I содержатся реликты гипса и унаследованные реликтовые включения ангидрита. Здесь предполагается следующая р-ция катионного обмена: $CaSO_4 \cdot 2H_2O + Sr^{2+} + 2Cl^- \rightarrow SrSO_4 + CaCl_2 + H_2O$. Автор согласен с существующим мнением о нефтяном происхождении Sr-отлагающих вод.
Г. В.

9614. К характеристике чулакского субвулканического комплекса в Джунгарском Алатау. Нехорошев Г. В., Зап. Всес. минералог. об-ва, 1955, 84, № 2, 175—181

Чулакский магматич. комплекс Pz_3 представлен кислыми породами разной раскристаллизованности: от кварцевых порфиров со стекловатой основной массой, через кварцевые порфиры с мелкокристаллич. основной массой, гранит-порфиры и сиенит-порфиры к аляскитам и кварцевым сиенитам. Все эти породы встречаются совместно, не имеют резких границ и связаны промежуточными разностями. Хим. состав пород близок, содержание редких элементов колеблется в пределах Ti (0,01—0,1%), Zr (0,001—0,01%), Ga и Y (0,001—0,01%), Cu и Pb (0,001—0,01%). Все это свидетельствует о комагматичности всех пород чулакского комплекса. Р. А.

9615. О составе и характере аргиллитов франского яруса в Татарии. Кирсанов Н. В., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 605—608

Аргиллиты франского яруса слагают кровлю и подошву нефтеносных залежей. Относятся они к алевро-пелитовым или известковистым разностям. Помимо кварца, плагиоклаза, биотита, гидрослюд и каолинита обычно присутствуют пирит, циркон, анатаз и цоизит. Наличие каолинита свидетельствует о слабощел. среде образования. Газовый режим водоемов был нормальным, так как встречается фауна. По всем признакам аргиллиты являются морскими шельфовыми осадками. Хим.-минералогич. и спектральный анализы установили присутствие 20 элементов — активных мигрантов: H, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Sr, Pb, Zn и 2 малоактивных: Cr и Ti. Содержание Si и Al снизу вверх по разрезу убывают, а щел. и щел.-зем. элементов — растет в связи с изменением минер. состава глинистой части аргиллитов. Р. А.

9616. К петрографии мезозойских интрузий основных пород Западного Памира. Хамидов М. Х., Изв. АН ТаджССР, Отд. естеств. н., 1955, № 9, 31—41

Киммерийские основные интрузии Западного Памира представлены габбро, габбро-диабазами, пироксенитами и оливиновыми габбро. Хим. характер пород однообразен: все они являются производными габбровой магмы, но с несколько повышенным содержанием $SiO_2 (FeO > Fe_2O_3)$, Na_2O и TiO_2 по сравнению с данными Дэли для габбро и пониженным содержанием CaO и Al_2O_3. Высокое содержание TiO_2 (0,8—4,0%) обусловлено обилием ильменита и титано-магнетита. Породы подверглись гидротермальному воздействию р-ров, богатых SiO_2 и Na_2O, вызвавших альбитизацию и скаполитизацию их вдоль катализированных зон. Наличие диабазов и диабазовых мендельштейнов указывает на малую глубину застывания основных пород Западного Памира. Р. А.

9617. К петрографии нижнепалеозойских зеленокаменных пород Северо-Западного Памира. Хамидов М. Х., Изв. АН ТаджССР, Отд. естеств. н., 1955, № 9, 21—30

Зеленокаменные породы Pz_1 сев.-зап. Памира представлены габбро-амфиболитами и амфиболитами. Минералогич. состав их сходен: плагиоклаз, биотит, амфибол, кварц, эпидот, цоизит, хлорит, серицит, карбонаты; среди акцессорных — ильменит, циркон, сфен, ортит, рутил. Приведены результаты 26 количественно-минералогич. анализов амфиболитов, а также хим. анализ роговообманковых амфиболитов. Характерно малое содержание SiO_2; $Na_2O > K_2O$; повышенное кол-во Ca, Mg, Fe. Автор полагает, что амфиболиты и габбро — амфиболиты являются скорее интрузивными, чем излившимися разностями габбро, подвергшимися воздействию сначала регионального (зеленокаменные), а затем, при внедрении гранитоидов, контактового (динамо—гидротермического) метаморфизма. Таким образом, в сев.-зап. Памире установлен цикл магматической деятельности Pz_1. Р. А.

9618. Гранаты из пегматитовых жил Южного Прибайкалья. Калинин П. В., Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1955, **28**, 39—46

Выяснен характер распространения гранатов в различного типа пегматитах Ю. Прибайкалья и изменения их состава в зависимости от характера вмещающих пород. Наиболее распространен альмандин, встречающийся в гранит — пегматитах и в микрокл. пегматитах, залегающих среди биотитовых и биотито-гранатовых гнейсах. Менее распространен андрадит, характерный для пегматитов линии скрещения, залегающих в доломитах, диопсидовых и диопсидо-кварцевых породах. Спессартин приурочен только к шерл-мусковитовым пегматитам. Спектральным анализом установлены примеси редких и рассеянных элементов: в альмандинах — Ga, Ge, V, Ti, Na, Zr, Sc, Cu, Cr, Ba, Zn, Ni, TR; в андрадитах —Sn, Ge, Zr, Ga, V, Sr, TR; в спессартинах — Be, Sn, Ga, Ge, V, Cu, Zn, Ni, TR. Г. Н.

9619. О химическом и минералогическом составе пластов и прапластов кукерсита. Торпан Б. К., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1954, Серия А, № 57, 22—31

Приведены данные хим. и минералогич. анализов сланца-кукерсита из рудника Кютте-Йыуд в центральной части сланцевого бассейна ЭстССР. Неорганич. часть сланца подразделена на силикатную, карбонатную и пиритную. Выяснено относительное постоянство хим. и минералогического состава силикатной части кукерсита. 40% всей SiO_2 находится в виде кварца. Продукты выветривания — алюмокремневые к-ты — составляют меньшую долю силикатной части. В общем кол-ве S преобладает неорганическая. Основным минералом сланца является ортоклаз. Г. Н.

9620. К минералогии алунито-пирофиллитового месторождения горы Кырвакар (Дашкесанский рудный район). Кашкай М. А., Гусейнов Ф. Г., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1955, № 1, 33—51

Гора Кырвакар (западная часть Дашкесан) является продолжением Заглкского алунитового месторождения и слагается вулканогенными породами I_2, вулканогенными породами, песчаниками и аргиллитами келловея, известняками I_3 (лузитана), алунитизированными, пирофилитизированными и каолинизированными породами и, выше их, вулканогенными породами I_3 (киммериджа). Вулканогенные породы, лежащие выше известняков I_3, подверглись гидротермально-пневматолитовой обработке, преобразовавшей их в гидрофилитизированные, алунитизированные и каолинизированные породы. Подробно описаны пирофиллит, алунит, каолинит, диаспор, халцедон, цунинт, флюорит и железная слюдка. Приведены оптич., хим., а для первых пяти — термич. характеристики минералов. Формирование алунито-пирофиллитовой толщи Кырвакара авторы генетически связывают с постмагматич. гидротермально-пневматолитовой фазой Дашкесанских интрузивов. Н. У.

9621. К геохимии оловянных месторождений рудных гор. Шрёкке (Zur Geochemie erzgebirgischer Zinnerzlagerstätten. Schröcke Helmut), Neues Jahrb. Mineralogie. Abhandl., 1955, **87**, № 3, 416—456 (нем.)

Приводятся результаты спектральных анализов касситерита и сопутствующих ему минералов из разных точек Рудных гор, а также из некоторых других месторождений Европы, Азии, Африки, Южной Америки и Австралии. Описана методика исследования и аппаратура. В касситеритах Рудных гор часто и в значительных кол-вах встречаются Nb, Sc, Ta, Ti, W; спорадически: Be, Ga, In, V, Zr; редко: Ag, As, Bi,

Ge, Li, Mo, Pb, Tl, Y, Zn. Ca, Mg, Mn, Al не принимаются во внимание, так как они содержатся в углях электродов и в механич. примесях силикатов. Наличие Nb^{4+}, Ta^{4+}, Ti^{4+}, W^{4+}, Mo^{4+}, V^{4+}, Pb^{4+}, Zr^{4+} может быть обусловлено изоморфным вхождением их в решетку SnO_2. Субмикроскопич. минер. включения в SnO_2 также объясняют примеси Nb, Ta, Ti, Fe, Mn. Редкоземельные элементы, дающие решетку типа Mn_2O_3, вероятно, образуют с касситеритом гомотипные кристаллы. Присутствие их объясняется вхождением в решетку SnO_2 и механич. примесями. Указывается на приуроченность Sn — W-месторождений Рудных гор к верхним частям гранитных интрузий. Делаются выводы о необходимости детального изучения морфологии гранитных массивов и об опробовании касситерита, вольфрамита и молибденита на попутное извлечение Nb, Ta, Sc и Be. Г. Н.

9622. **Отложения иллита в состоянии разрушения.** Мартин-Вивальди, Гонсалес-Гарсия (Un yacimiento de ilita en estado de alteración. Martin Vivaldi J. L., Gonzalez Garcia S.), An. edafol. y fisiol. veget., 1955, **14**, № 2, 69—83 (исп.; резюме англ.)

Изучались отложения глин из Таранкона (провинция Куэнка). Определения показали, что отложения представлены иллитом в состоянии разрушения с 20%-ной набухшей поверхностью и низким содержанием K. Термич. и рентгеноструктурный анализы не выявили примеси или прослойки монтмориллонита. Авторы предполагают, что изменение достигает только краев кристаллов. Г. С.

9623. **Об одном случае литологического контроля вольфрамового оруденения.** Хренов П. М., Докл. АН СССР, 1955, 100, № 5, 981—983

Район одного из W-месторождений Восточной Сибири сложен породами протерозоя — мраморами и сланцами, пересеченными серией кварцевых жил с карбонатами, сульфидами и шеелитом. Характерно, что шеелит встречается лишь в отрезках жил, заключенных в мраморах, и отсутствует в жилах среди сланцев. Очевидно, постмагматич. р-ры, несущие W, проходя через мрамор, взаимодействуют с ним (извлекая Ca) с образованием шеелита. В сланцах подобные условия для взаимодействия отсутствовали и W не осаждался. Р. А.

9624. **Железо-титановые окислы минералов из слоистого габбро в интрузии Скаергаард, Восточная Гренландия. Часть II. Магнитные свойства.** Шевалье, Матьё, Винсент (Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Part II. Magnetic properties. Chevallier Raymond, Mathieu Suzanne, Vincent E. A.), Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **6**, № 1, 27—34 (англ.)

Описание магнитных свойств железо-титановых магнетитов и ильменитов, выделенных из габбро и железистых габбро Скаергаардской интрузии. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 42818. З. С.

9625. **Гидротермальные изменения по окраинам золотоносных жил шахты О'Брайен, графство Восточный Абитиби-эст.** Бле (L'altération hydrothermale en bordure des filons aurifères de la mine O'Brien, comté d'Abitibi-Est. Blais Roger-A.), Naturaliste canad., 1955, **82**, № 4-5, 77—98 (франц.)

Шахта о'Брайен — богатое месторождение Au, принадлежащее к метаморфич. комплексу осадочных, вулканич. и интрузивных пород докембрийского возраста. Золотоносные кварцевые жилы, окаймленные зонами гидротермального изменения вмещающей породы, образовались путем проникновения гидротермальных р-ров и их кристаллизации в трещинах и разломах. Au было отложено после кристаллизации жильного материала в микротрещинах из остаточных, слегка щел. и сернистых р-ров, содержащих Au, Cu, Ag, Zn, Pb, Hg и Sb. Действие гидротермальных р-ров вызвало метасоматоз вмещающих пород по окраинам кварцевых жил и привело к значительному минералогич. и небольшому хим. изменению их состава. Главнейшими минералами в зонах метасоматоза являются биотит, серицит, карбонат, турмалин и арсенопирит. Преобладание того или иного минерала в значительной степени зависит от состава вмещающей породы. Хим. воздействие гидротермальных р-ров выражается в привносе K_2O, CaO, MgO, CO_2, H_2O, B, As и S и выносе SiO_2 и Na_2O. Обнаружение зон гидротермальных изменений облегчает подземное изыскание Au. В. К.

9626. **Некоторые результаты физико-химических исследований глин майкопской свиты района Кировабада.** Сеидов А. Г., Докл. АН АзССР, 1955, **11**, № 2, 103—110 (резюме азерб.)

Майкопские глины (МГ) содержат (в %): SiO_2 48,56—52,8; TiO_2 0,71—1,0; Al_2O_3 16,25—20,76; Fe_2O_3 4,10—5,89; CaO 0,37—1,64; MgO 2,72—5,19; SO_3 0,22—0,79; K_2O 1,16—2,23; Na_2O 0,57—1,07; H_2O 8,66—11,4. Главные породообразующие минералы глин представлены монтмориллонитом, гидрослюдами и бейделлитом. Кроме них, отмечены бемит, ферромонтмориллонит, нонтронит, иллит и сингенетичн. с ними пирит; кластические минералы — биотит и пикотит. При этом глины верхнего отдела Майкопа представлены монтимориллонитовыми, а нижнего — гидрослюдистыми разностями. Обилие растительных и рыбьих остатков показывает, что МГ — благоприятная среда для образования диффузно-жидкой нефти. В МГ выделяют 2 типа органич. в-в: битуминозный (сгорает при 300—400°) и гуминовый (сгорает при 400—655°). Для большинства МГ pH более 7 при положительном значении Eh. Поскольку главные породообразующие минералы глин образовались хемогенным путем, состав глинистых минералов является показателем физико-географич. условий их формирования. М. Г.

9627. **Химическое выветривание аллювиальных глин Египта.** Хамди, Эппрехт, Эппрехт (Der Einfluß der chemischen Verwitterung auf die alluvialen Tone von Ägypten. Hamdi H., Epprecht Kairo, Epprecht W.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1955, **70**, № 1, 1—9 (нем.)

Рентгенографические исследования и прокрашивание тонких глинистых фракций аллювиальных отложений дельты Нила с глубин 0—12 *м* показали, что в свежих илах с глубиной увеличивается кол-во минералов группы иллита, переходящих еще ниже в монтмориллонит. В самых нижних слоях, относительно обогащенных углекислыми водами, появляются хлорит (или вермикулит) и, вероятно, бемит, образование которого теор. возможно при гидролизе иллита. В лаборатории свежие илы подвергались действию воды, насыщенной CO_2, в течение 1,5—8 месяцев. Получен аналогичный эффект. Таким образом, наблюдавшиеся изменения илов авторы объясняют воздействием на них вод, содержащих CO_2. Г. Н.

9628. **К вопросу о химическом составе и генезисе селадонита Карадага.** Савич-Заблоцкий К. Н., Минералог. сб. Львовск. геол. об-ва, 1954, № 8, 213—220

Выяснена идентичность селадонита и глаукофана, имеющих одинаковый хим. состав, структуру, колебания оптич. констант в одних и тех же пределах. Исторически этот минерал в зависимости от генезиса получил различные названия. Селадонитом называется минерал, образующийся из гидротермальных р-ров при $t \sim 100°$ и ограниченном доступе O_2 в парагенезисе с опалом, кальцитом, бурым железняком, в некоторых

случаях с пренитом и щел. цеолитами. Глауконитом называется минерал, образующийся в илистых морских осадках в восстановительной среде в парагенезисе с сульфидами и карбонатами Fe (иногда Mn) и углистыми органич. в-вами. Г. Н.

9629. **Метаморфические апатитоносные породы архея Южного Прибайкалья. Сахарова М. С.,** Тр. Гос. н.-и. ин-та горно-хим. сырья, 1955, № 2, 146—180

В осадочно-метаморфич. породах слюдяной свиты архея выявлено 8 апатитоносных горизонтов, сложенных кварцево-диопсидовыми и карбонатно-диопсидовыми породами. Два типа апатитовых руд — полосчатые диопсидовые кварциты и кварцево-диопсидовые руды — являются наиболее перспективными. Кол-во P_2O_5 в апатитоносных породах составляет 0,2—6,5% (от 1 до 18% апатита). Апатит присутствует в виде мелких (от 0,05 до 10—15 *мм*) зерен небесно-голубого цвета и зеленовато-голубых призматич. кристаллов длиной до 5 *см*. Уд. вес апатита 3,15—3,27. Содержание P_2O_5 от 35,20 до 40,48%, F — от 2,40 до 3,45%, SO_3— от 0,59 до 0,92%; TR отсутствуют. Спектральный анализ обнаружил следы Pb, Cu, V и Y. В диопсиде, кроме основных компонентов, открыты: V, Cr, Cu; во флогопите — Cr, V, Be, Ni и др. Пониженное содержание P_2O_5, наличие SO_3, постоянное присутствие Pb, Cu и V и полное отсутствие TR, по мнению автора, могут служить отличием осадочно-метаморфич. апатитов от магматических. К поисковым признакам на апатит относятся: кварцево-диопсидовый состав пород, присутствие белого диопсида и повышенный кларк V в породах. Большая протяженность апатитоносных пластов и другие благоприятные данные дают основание рассматривать названные породы как промышленное сырье. Г. В.

9630. **О генетической позиции богатых железных руд Криворожья. Старицкий Ю. Г.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 599—600

Главная масса Fe Криворожского месторождения сосредоточена в метаморфич. породах — железистых кварцитах (ЖК), поэтому обычно месторождение относят к типу метаморфизованных. Но промышленная ценность месторождения, как указывает автор, определяется богатыми рудами, а не ЖК. Богатым рудам приписывалось самое различное происхождение. В настоящее время установлено, что богатые руды эпигенетичны по отношению к ЖК и образовались путем обогащения ЖК рудными минералами за счет выноса SiO_2. Придерживаясь той точки зрения, что вынос SiO_2 осуществляется поверхностными водами, автор считает, что Криворожское Fe-рудное месторождение по своему генетич. типу является не метаморфич., а остаточным. Н. У.

9631. **Коллоиды и коллоидно-дисперсные минералы. Седлецкий И. Д.,** Зап. Всес. минералог. об-ва, 1954, **83**, № 4, 414—417

Под коллоидами земной коры понимаются природные системы, в которых дисперсионная среда представлена водой, а дисперсная фаза — коллоидно-дисперсными минералами и их смесями, иногда аморфными, но во многих случаях имеющими вполне определенные кристаллографич. формы и определенную кристаллич. структуру. Различные натечные образования, называемые колл. минералами, часто представляют собой смеси коллоидно-дисперсных минералов. Области минералогии, занимающейся изучением коллоидов земной коры, предлагается дать название «коллоидно-дисперсная минералогия». Г. Н.

9632. **Минералогия карбонатных стяжений из четвертичных суглинков. Добровольский В. В.,** Зап. Всес. минералог. об-ва, 1955, **84**, № 2, 198—208

Исследовались карбонатные стяжения (КС), характерные для четвертичных суглинков (ЧС) южной половины Русской равнины. КС образуют незакономерную вкрапленность в ЧС на глубине 1,5—2,5 *м* от поверхности. Наличие КС не зависит от характера пород, подстилающих ЧС. КС состоят из карбонатной массы, в которой содержатся включения обломочного материала вмещающих пород (ЧС). Приведены результаты хим. анализов карбонатной массы, растворимой в 5%-ном р-ре HCl, и нерастворимого остатка. Установлено, что карбонаты являются магнезиально-кальциевыми, причем $CaCO_3$ резко преобладает над $MgCO_3$, а все остальные компоненты, обнаруженные в HCl-вытяжке, находятся в сорбированном состоянии. Хим. состав нерастворимого остатка КС отвечает составу ЧС, несколько обогащенных Al_2O_3 и Fe_2O_3. Результаты хим. анализов отвергают взгляд на КС как на органо-минеральные соединения. КС являются гипергенными образованиями, возникшими из колл. р-ров, с чем связано значительное кол-во сорбированного материала (Ca, Al, Si, Mg, Fe, Na, Mn, K, Ti, Sr, Ba, Cr, Ga, Zr, Cu, Pb, Be, Y, Sn, Ni). Н. У.

9633. **О маггемите. Овчинников Л. Н.,** Тр. горно-геол. ин-та Уральского фил. АН СССР, 1953, № 20, 3—12

Маггемит (М) найден в рудах Первого Северного рудника (Северный Урал, Ивдельский р-н), представляющего собой обычное контактово-метасоматич. месторождение, образовавшееся на контакте интрузивных диабазов с известняками и известковистыми сланцами. Массивные и брекчированные магнетитовые руды приурочены к мощным зонам роговообманковых и гранато-роговообманковых скарнов. В магнетитовых рудах М (Fe_2O_3, кубич. сингония) замещает магнетит; иногда псевдоморфозы (М) по магнетиту окружены каймами мартита. В роговообманковых скарнах М образует промежуточные зоны между гематитом и замещающим его магнетитом (мушкетовитом). Описаны физ. свойства и хим. состав М. Ренгенографич. анализ показал, что М имеет решетку магнетита с элементарной ячейкой размером 8,42 Å. Магнитная восприимчивость М ниже, чем у магнетита. Ферромагнитная окись Fe, подобная природному М, получена искусственно при окислении магнетита в т-рном интервале 220—260°; ниже 220° изменение магнетита не установлено, выше 260° магнетит быстро переходит в гематит без образования М. М — промежуточный продукт, образующийся при переходе магнетита в гематит и обратно. Период существования М зависит от т-ры: при высокой т-ре этот период мал и магнетит непосредственно переходит в гематит; при малых и умеренных т-рах М более устойчив. Присутствие М в рудах может таким образом служить критерием определения т-ры мушкетовитизации и образования парагенных с М минералов. Н. С.

9634. **Микроэлементы в золе палеозойских нефтей востока Русской платформы. Рыбаков Ф. Ф., Березина М. Д.,** Геол. сб. НИТО нефт. ВНИГРИ, 1955, **3**, 266—269

В 53 образцах золы нефтей определялись 23 элемента (щелочные, редкоземельные, группы железа, цветные металлы, металлоиды). K, Be, Zr, Mo и Bi не обнаружены. Na, Ca, Mg, Fe, Ni, V, Al, Cu и Si выделены в постоянный комплекс; Sr, Ba, Ti, Mn, Co, Cr, Sn, Pb и Ag — в переменный. Содержание элементов в золах нефтей непостоянно, оно меняется по простиранию и по отдельным нефтеносным горизонтам. Содержание (в %): Na 0,2—3,0 и более; Mg 0,2—3,0 и более; Ca 0,3—3,0 и более; Al 0,1—3,0; Fe 0,1—3,0; Ni 0,1—3,0; V 0,3—3,0 и более; Cu 0,005—3,0 и более; Si 0,0—3,0 и более; Sr 0,05—1,0; Ba 0,0—1,0; Ti 0,001—0,1; Mn 0,0—0,1; Cr 0,0—0,1; Sn 0,0—0,5; Pb 0,0—2,5; Co 0,001 (в одном образце); Ag ~0,001 (в трех образцах). М. Г.

9635. Ненадкевичит — новый минерал. Кузьменко М. В., Казакова М. Е., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 6, 1159—1160

Ненадкевичит назван в честь чл.-корр. АН СССР К. А. Ненадкевича. Впервые обнаружен в 1947 г. в натролит - альбитовой пегматитовой жиле, залегающей в эгириновых луявритах и генетически связанной с сиенитами. Пластинчатые выделения размером от нескольких *мм* до 4 × 2,5 × 0,4 *см*; от темнокоричневого до розового цветов. Черта бледнорозовая, почти белая. Матовый. Твердость ~5. Уд. вес коричневой разновидности 2,838, розовой — 2,885. В шлифах окраска от буроватой до бесцветной. Иногда заметна слабая спайность по (100) и (001). Угасание прямое. Оптически двуосный, положительный Ng = = 1,785; Nm = 1,686; Np = 1,659; Ng — Np 0,126; 2V = 46°. Плеохраизм слабый; плавится с трудом в буро-черное стекло. Перл буры прозрачный, в окислительном пламени винно-желтый, в восстановительном—фиолетовый. Легко разлагается в H_2SO_4, труднее в HNO_3 и HCl. Даны таблицы межплоскостных расстояний и таблицы хим. анализов. Общая ф-ла $AB(Si_2O_7)\cdot 2H_2O$, где A= Na, K, Ca, РЗЭ, Mn, Ba, Mg; B = Nb, Ti, Fe. По главным элементам: (Na, Ca)(Nb, Ti) $[Si_2O_7]\cdot 2H_2O$. Кром того спектрально обнаружены Be, Zn, Cu, Ta, Pb, Ag. Г. Н.

9636. Новый минерал — алюминисто-щелочной опал — бобковит. Казицын Ю. В., Кристаллография, 1955, № 4, 116—125

Найден в зоне гидротермальных изменений и щел. метасамотоза древних пород Востока СССР. Имеет опаловидный облик, серовато-белый цвет, низкую твердость; является сложным твердым р-ром силиката Al, Fe, Ca, Mg и K в SiO_2. Отнесен к куб. сингонии. Н. У.

9637. Форнасит. Смольянинова Н. Н., Сендерова В. М. В сб.: Исследование минер. сырья. М., Госгеолтехиздат, 1955, 108—111

Редкий минерал форнасит найден в 1915 г. во Французском Конго и в 1949 г. в Южной Киргизии. Киргизский форнасит обнаружен в зоне окисления полиметаллич. месторождения, залегающего в известняках, и находится в тесной ассоциации с деклуазитом, церусситом и вульфенитом, образуясь одновременно с ними или несколько позднее. Игольчатые кристаллы форнасита (до 1 *мм*) грязнозеленого цвета образуют мелкие друзы и корочки. Прозрачен. Удлинение отрицательное. Угасание 8° с направлением удлинения. Плеохроизм от светлолимонно-желтого до зеленовато-желтого. Показатель преломления выше 2,03. По данным хим. анализа форнасит из Южн. Киргизии имеет ф-лу: $(Pb, Cu)_3[AsO_4]_2\cdot(Pb, Cu)_{0,85}[CrO_4]_{0,85}\cdot 1,07(Pb, Cu)O$. Г. Н.

9638. О новом минерале лабунцовите и о так называемом титаноэльпидите. Семенов Е. И., Бурова Т. А., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 6, 1113—1116

Новый минерал, названный лабунцовитом (Л), обнаружен в 1949 г. в пегматитах Ловозерского массива. Л находится обычно в пустотах среди друз альбита или натролита в виде розовых призматич. кристаллов (12 × 3 × 2 *мм*). В тонких осколках Л полупрозрачен; хрупок; твердость ~6; уд. в. 2,901; в к-тах (HCl, HNO_3, H_2SO_4) разлагается с трудом. Рентгеноспектральным и спектральным анализами установлено присутствие в Л Rb (0,3%) Sr, Ce, Th, Y, Be, Pb, Zn, Cu, Zn и V. Ф-ла Л: $ABD_2X_7\cdot nH_2O$, где A — K, Na, Ba, Ca, Mn; B — Ti, Nb, Fe, Mg; D — Si, Al; X — O, OH. В ряде пегматитов Л ассоциирует с продуктами гидротермального изменения мурманита. Кристаллы Л иногда покрыты тонкой белой «рубашкой» анатазового лейкоксена, образующегося, вероятно, при позднегидротермальном изменении Л. В. Б.

9639. Влияние микроэлементов на животных в естественных условиях рудного поля. Шварц С. С., Тр. Биогеохим. лаборатории Ин-та геохимии и аналит. химии АН СССР, 1954, **10**, 76—81

Изучение влияния тяжелых металлов на обитателей водоемов, расположенных вблизи рудного поля, предлагается как зоометрич. метод разведки ископаемых. Г. В.

9640. К вопросу о гидрогеологическом режиме Махачкалинской структуры. Любомиров Б. Н., Геол. сб. НИТО нефт. ВНИГРИ, 1955, **3**, 249—252

Геотермический режим и минерализация подземных вод в Махачкалинской складке (Сев. Кавказ) определяются условиями их циркуляции. Понижение т-ры воды и увеличение минерализации (в частности повышение содержания Cl на ю.-в. погружении складки) связано с большей глинистостью и плотностью песчаников, т. е. затрудненным движением одного и того же потока. Подземные воды циркулировали, по мнению автора, со стороны дагестанских предгорий к Ю.-В., в область разгрузки, к Каспию. И. К.

9641. Химическая характеристика воды реки Делавар от Трентона штата Нью Джерси до Маркус Хук штата Пенсильвания. Дерфор, Китон (Chemical characteristics of Delaware river water Trenton, New Jersey, to Marcus Hook Pennsylvania. Durfor C. N., Keighton W. B.), Geol. Survey Water-Supply Paper, 1954, № 1262, IV, 173 (англ.)

Минерализация воды в р. Делавар увеличивается вниз по течению, особенно значительно ниже Филадельфии в периоды незначительного стока, когда туда проникает морская вода с приливным течением. В это время и состав воды в этой части реки приближается к океанской, причем наблюдается более высокая конц-ия растворенных солей у дна реки, чем у поверхности. В верхней части реки и при бо́льших расходах во всей реке имеется обычно лишь небольшое различие в составе воды по вертикали. Электропроводность воды обычно несколько больше у берега штата Пенсильвания, чем у берега штата Нью Джерси. В воде р. Делавар при нормальных условиях стока Ca больше, чем Mg, SO_4 больше, чем Cl; при проникновении морской воды в нижнем течении эти условия сменяются на обратные. За период исследований проб с дефицитом O_2 стало меньше, что объясняется более тщательной очисткой сточных вод, а также увеличившимся расходом воды. Наибольшая т-ра воды р. Делавар наблюдается в июле-августе (максимум 31,1°), наименьшая — в январе-феврале (минимум 0,0°). Разница т-ры между правым и левым берегом и между поверхностью и дном не превосходит 1—2°. Вниз по течению наблюдается увеличение взвешенного материала за счет промышленных и городских сточных вод. В. К.

9642. О кислотности и солености дождевой воды. Горем (On the acidity and salinity of rain. Gorham Eville), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 5/6, 231—239 (англ.)

Произведен анализ 42 проб дождевой воды, собранные в период с 14 мая по 23 октября 1954 г. в озерных районах Англии (примерно в 50 *км* восточнее Ирландского моря), на содержание в них Na^+, K, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-} и сажи; Na^+ и K^+ определялись пламенным фотометрич. методом, Ca^{2+} и Mg^{2+} комплексометрически, HCO_3^- ацидиметрически, Cl^- и SO_4^{2-} кондуктометрически после обработки на ионообменнике, NO_3^- и PO_4^{3-} колориметрически, сажа по почернению фильтра; пробы воды сохранялись в политэновых бутылках. Произведены оп-

ределения pH при помощи стеклянного электрода. Содержание NO_3^- в N менее 0,02 *мг/л*, а PO_4^{3-} в P менее 0,001 *мг/л*. HCO_3^- отсутствует более чем в половине проб. Среднее содержание главных ионов в дождевых водах (*мг/л*): Na^+ 1,9; K^+ 0,2; Ca^{2+} 0,3; Mg^{2+} 0,2; HCO_3^- 0,4; Cl^- 3,3; SO_4^{2-} 3,2; pH 4,0 — 5,8; Σ ионов 0,165 *м экв/л*. Отношение Na^+ и Mg^{2+} к Cl^- в дождевых водах примерно такое же, как и в морской воде, что указывает на происхождение этих ионов из морских брызг. Отношение H^+ и HCO_3^- к Cl^- значительно выше, K : Cl немного выше, а SO_4 : Cl и Ca : Cl несколько выше, чем в морской воде. Содержание SO_4^{2-} в дождях, не загрязненных сажей, составляет примерно 1,7 *мг/л*, а в загрязненных сажей 4 *мг/л*. Это указывает на загрязнение дождевых вод индустриальной пылью. Зависимость между H^+ и SO_4^{2-} показывает на возможность существования в дождевых водах свободной H_2SO_4, образовавшейся в результате окисления соединений S, выносимых в атмосферу с продуктами индустриального загрязнения. С увеличением SO_4^{2-} в дождевых водах увеличивается содержание Ca^{2+} и K^+; а HCO_3^- уменьшается. В водах озер исследуемого района солевой состав примерно такой же, как и в дождевых водах, но отношение K : Cl значительно меньше, чем в дождях, так как K^+ адсорбируется почвой. Влияние моря на содержание ионов в дождях достигает максимума осенью, а влияние индустриального загрязнения — весной. К. И.

9643. **Радиоактивность грунтовых и поверхностных вод. Джадсон, Осмонд** (Radioactivity in ground and surface water. Judson Sheldon, Osmond J. Kenneth), Amer. J. Sci., 1955, **253**, № 2, 104—116 (англ.)

Приведены данные по содержанию U и общей радиоактивности в 77 образцах грунтовых и поверхностных вод США. Содержание U определялось флюориметрически, а общая радиоактивность — с помощью сцинтилляционного счетчика. Анализировались сухие остатки, полученные из 7—8 *л* воды. Вес сухих остатков 1—10 *г*. Общую радиоактивность пересчитывали на U/U *экв*, исходя из соотношения: 2γ U в сухом остатке дают одну регистрируемую в данных условиях частицу в 1 час и вычисляли U/U *экв*. Образцы минерализованных грунтовых вод из района урановых разработок дали 100—460 *γ/л* и 20—75% радиоактивности за счет U, слабоминерализованных 2—9 *γ/л* и 1—27% U/U *экв*. в штате Колорадо; вода из кембрийских песчаников штата Висконсин содержит 0,1—1,7 *γ/л* U, 1—5% U/U *экв*. Воды более высоких стратиграфич. горизонтов содержат такое же кол-во U, но общая радиоактивность меньше. Поверхностные воды рек штата Висконсин содержат 0,1—3 *γ/л* U и 4—50% U/U *экв*. С. Н.

9644. **Радиоактивность некоторых источников в Добрудже. Атанасиу** (Radiocativitatea unor izvoare de apă din Dobrogea. Atanasiu G h.), Comun. Acad. R. P. R., 1955, **5**, № 1, 57—61 (рум.; резюме русс., франц.)

Определение радона в воде некоторых пресноводных источников, вытекающих из гранитов, находящихся на севере Добруджи, показало, что самым радиоактивным является источник в Валя ку Плопи, содержащий 3,41 *мμ кюри/л*. В других двух исследованных источниках той же области кол-во радона соответственно равно 1,25 и 0,95 *мμ кюри/л*. Радиоактивность теплых минеральных источников, находящихся вблизи бывшего курорта Мангалия, невелика и в среднем для трех исследованных источников равна 0,10 *мμ кюри/л*. Эта слабая радиоактивность объясняется просачиванием вод через слой известняков Сарматского яруса с очень слабым содержанием радона. В. К.

9645. **Состояние железа в воде озер. Танака** (État du fer dans les eaux des lacs. Tanaka Motoharu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 2, 89—93 (франц.)

Определяя в воде озер Японии различные формы Fe центрифугированием и колориметрич. методом с помощью α, α'-дипиридила, автор установил, что в период летней стагнации в нижних слоях воды озер наблюдается накопление Fe, причем увеличивается также часть Fe, находящаяся в растворимом состоянии. Обогащение Fe придонных слоев в пресных озерах происходит из илового р-ра, в солоноватых, где наблюдается большая активность сульфатредуцирующих бактерий, оно происходит, повидимому, за счет взвешенных частиц из верхних слоев воды, так как иловый р-р в этих озерах почти не содержит Fe и частицы ила покрыты оболочкой FeS. В некоторых озерах кол-во общего Fe оказывается в верхних слоях воды выше, чем в нижележащих, повидимому, вследствие поступления в верхние слои железосодержащих взвешенных в-в, приносимых притоками или образующихся от размывания берегов волнением. В. К.

9646. **Сезонные изменения содержания меди в поверхностных водах канала Сен-Жуан, Вашингтон. Чжоу, Томпсон** (Seasonal variation in the concentration of copper in the surface waters of San Juan Channel, Washington. Chow Tsaihwa J., Thompson Thomas G.), J. Marine Res., 1954, **13**, № 3, 233—244 (англ.)

Содержание Cu (определенное диэтилдитиокарбаматным методом) в поверхностных водах в течение 17 месяцев 1951/1952 гг. колебалось в пределах 1,0—1,8 γ летом; необычно высокое содержание Cu (3,8 *γ/л*) наблюдалось во время отлива. В среднем изменения содержания Cu обратно пропорциональны содержанию фосфатов, силикатов и плотности воды. В открытой части океана на поверхности содержание Cu в среднем составляет 1,8 *γ/л*. В пресных водах рек и озер содержание Cu выше (4,2—6,7 *γл*). Указанный ход сезонных колебаний содержания Cu объясняется образованием H_2S и осаждением Cu в зимние месяцы, а также развитием окислительных процессов с образованием легкорастворимой $CuSO_4$ летом. Анализы ила и поверхностных вод на островах архипелага Сен-Жуан, где отсутствуют промышленные загрязнения и дренаж с суши незначителен, подтверждают это предположение. В илах содержание Cu доходит до 38 *мг/кг*, а в поверхностных водах до 22 *γ/л*. С. Н.

9647. **Содержание фосфора и кремния в морской воде в районе Плимута в 1954 г. Армстронг** (Phosphorus and silicon in sea water off Plymouth during 1954. Armstrong E. A. J.), J. Marine Biol. Assoc. U. K., 1955, **34**, № 2, 223—228 (англ.)

В проливе Ла-Манш в районе Плимута во всей толще воды среднее содержание фосфора менялось в *мг/л* P: 0,14—0,53 (4,3, 16,4 *мг/м³*), общего фосфора 0,40—0,64 (12,4—20,0 *мг/м³*). Si 0,39—4,7 (10—132 *мг/м³*). Даны таблицы и графики изменения т-р воды, солености, содержания P и Si во времени. Для всей толщи воды указанный минимум содержания фосфатов и кремнекислоты наблюдается в мае после весенней вспышки фитопланктона перед установлением термоклина, после которого выше слоя температурного скачка кол-во фосфатного P и Si продолжает уменьшаться до августа, а при более низкой т-ре — начинает увеличиваться. В поверхностном слое минимум P (0,07 *мг/л*) и Si (0,17 *мг/л*) был в августе. Во всей толще воды во время весенней вспышки фитопланктона в 1954 г. потребление фосфатного P составляло 11,5 *мг/м³*,

общего P 8,1 *мг/м*³, Si 70 *мг/м*³. Наблюдавшиеся необычные изменения содержания Si в январе-феврале и августе-сентябре связаны с изменением водн. масс на станции. К. И.

9648. **Взвешенное вещество в морской воде и сезонные изменения его количества, влияющие на глубину видимости диска Секки. Аткинс, Дженкинс, Уоррен** (The suspended matter in sea water and its seasonal changes as affecting the visual range of the Secchi disc. Atkins W. R. G., Jenkins Pamela G., Warren F. J.), J. Marine Biol. Assoc. U. K., 1954, **33**, № 2, 497—509 (англ.)

Взвешенные в-ва морской воды, взятой в Ла-Манше, определялись фильтрованием через мембранные фильтры со средним диаметром пор ~1 μ. Определено, что взвешенных в-в (органич. и неорганич.) обычно больше всего на поверхности, иногда на промежуточных горизонтах и очень редко у дна на глубине 70 *м*. Прокаленный остаток взвешенного в-ва в июньском образце 1952 г. равнялся на поверхности 1,6 *мг/л*, на глубине 5—10 *м* — 1,0 *мг/л*, ниже 10 *м* — 0,4 *мг/л*. Под микроскопом основная масса осадка на фильтрах оказалась состоящей из глины; присутствовали также растительные волокна, остатки диатомей, копепод, иглы губок, частицы окислов железа и др. Сравнение сезонных изменений взвешенных в-в, кол-ва фитопланктона, определяемого по экстрагируемому из него хлорофиллу, и глубины видимости диска Секки показало хорошую корреляцию между ними, хотя взвешенное неорганич. в-во может иногда нарушать их взаимное отношение. В. К.

9649. **Измерение расхода рек Северной Африки посредством химического метода с бихроматом. Применение к рекам Кабилии и высокогорных Сетифских плато. Гунц, Люксо** (Mesure du débit des oueds nord-africains par la méthode chimique au bichromate. Application aux oueds de Kabylie des Babors et des hauts plateaux sétifiens. Quntz A. A., Luxo A.), Houille blanche, 1954, **9**, № B, 747—750; Discuss. 750—751 (франц.; резюме англ.)

Наиболее употребительны для измерения расхода потока воды хим. методом $MnSO_4$, $NaNO_2$ и $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$. При замере расхода рек Северной Африки с помощью $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ было установлено, что воды рек, богатые органич. в-вом, способны восстанавливать бихромат. Авторы предложили модификацию метода. При отборе пробы воды в нее добавляют $KMnO_4$ до слаборозовой окраски. После доставки в лабораторию пробу обесцвечивают $NaNO_2$ при нагревании. Содержание бихромата определяют посредством дифенилкарбазида. Описанный метод был применен авторами при замере дебита рек Бу-Селлям и Джен-Джен и дал хорошие результаты. В. К.

9650. **Геохимические исследования рек. I. Изменения в химическом составе воды рек вниз по течению. Ивасаки, Нитта, Тарутани** (河川の地球化學的研究. 第1報. 岩崎岩次，新田正，樽谷俊和），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 12, 1003—1009 (япон.)

Исследовано 27 образцов воды, взятых в разных местах по течению реки Тонэ. В. К.

9651. **Геохимические исследования рек. II. Содержание так называемой кремнекислоты в реке Тамагава. Ивасаки, Нитта, Тарутани, Кацура** (河川の地球化學的研究.第2報.多摩川の所謂珪酸含有量について. 岩崎岩次，新田正，樽谷俊和，桂敬），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 209—212 (япон.)

Пробы воды брались в разных местах по течению реки. Определения велись молибдатным методом непосредственно в воде или в водной выгяжке после сплавления сухого остатка с карбонатами. Последний метод давал всегда более высокие значения. Содержание SiO_2 увеличивается вниз по течению реки (12,7—16,5—19,5 *мг/л*) и выше летом (17,6 *мг/л*), чем зимой (9,4 *мг/л*). В. К.

9652. **Геохимические исследования рек. III. Сезонные изменения в химическом составе воды реки Тамагава. Ивасаки, Нитта** (河川の地球化學的研究.第 3 報. 多摩川水の化學組成の季節的變化. 岩崎岩次，新田正），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 5, 548—552 (япон.)

Приводится изменение хим. состава (SiO_2, SO_4, Cl, Fe, Mn, Ca, Mg) воды в трех пунктах р. Тамагава в течение года. В. К.

9653. **Геохимическое изучение бора (5). Содержание бора в речных водах после дождя. Муто** (硼素の地球化學的研究（第5報）.河川中の硼素の降水による影響.5.武藤覺），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 2, 99—101 (япон.)

Ежедневно (в течение 22 дней) проводилось определение содержания B в р. Тонагасэ-гава и ее притоке Кирю-гава, исследовалось влияние дождевых осадков, устанавливалась связь B с Cl и др. В пробах определялись: pH (на месте), HCO_3, Cl, окисляемость, B по методу автора (Нихон кагаку дзасси, 1952, **73**, 774), а также замерялся уровень воды. Воды этих рек маломинерализованные и содержат Cl 6,4—9,7 *мг/л*, HCO_3 16,4—21,9 *мг/л*, окисляемость в 1 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$ 0,4—1,8, B 0,08—0,14 *мг/л*. Щелочность и окисляемость в р. Тонагасэ-гава меньше, чем в р. Кирю-гава, содержание Cl и B — наоборот. Первые два компонента находятся в прямой зависимости от уровня воды, Cl и B — в обратной. Повышенная окисляемость и щелочность воды в р. Кирю-гава объясняются небольшим расходом воды в ней. Влияние дождевых вод, обогащенных органич. в-вом и бикарбонатами, здесь проявляется заметнее, чем в полноводной р. Тонагасэ-гава. Содержание Cl понижается во время выпадения дождей. Основным источником B является дождевая вода. При подъеме уровня B поглощается взвешенными в-вами. Возможна также задержка B живыми организмами и почвой. Часть 4. Нихон. Кагаку Дзасси. 1952, **73**, 359. В. Э.

9654. **Геохимическое изучение бора (6). Изменения химического состава дождя и снега. Муто** (硼素の地球化學的研究（第6報）.雨水および降雪中の組成成分の.比較(6).武藤覺），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 6, 420—423 (япон.)

Приводятся результаты исследования хим. состава семи проб дождевой воды (ДВ) и трех проб снега, собранных в районе г. Кирю в Японии. Сухой остаток в снеге 6,1—11,3, в среднем 8,5 *мг/л*, в ДВ 10,6—80,6, в среднем 49,7 *мг/л*. Большее содержание растворенных в-в в ДВ объясняется их большей растворимостью в жидкой среде. Из отдельных ионов содержание Na, K, Fe, Al, Cl, SiO_2 и B в ДВ близко к таковому в снеге или превосходит его не более чем в 2 раза. Наоборот, кол-во Ca, Mg и SO_4 в ДВ приблизительно в 10 раз больше, чем в снеге, что можно объяснить приносом дождей с моря, в то время как снег приносится ветрами с горного хребта. Однако при таком объяснении остается непонятным слабое различие в содержании Na, K, Cl и B в ДВ и снеге. Кол-ва B в ДВ и снеге почти

одинаковы (в среднем ~0,1 *мг/л*), так же как и отношение B к Cl (соответственно 0,037 и 0,043); последнее приблизительно в 200 раз больше, чем в морской воде. В. К.

9655. **Геохимическое изучение бора. (7). Изменение состава воды по течению реки. Муто** (硼素の地球化學的研究（第7報）·普通河川の流程による組成成分の變化について(7).武藤覺), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 7, 576--578 (япон.)

Исследования велись в р. Тонэ-гава, ее притоке Тонагасэ-гава и притоке последней — Кирю-гава. Содержание B в их воде соответственно 0,39; 0,20 и 0,23 *мг/л*. Кроме того, в водах определялись *t*°, pH, SiO_2, окисляемость, Ca, Cl, SO_4 и HCO_3. Окисляемость, K, Na, Cl, SiO_2 и Ca увеличиваются к устью рек (влияние живых организмов). В р. Тонэ-гава содержание Cl и SO_4 к устью падает. pH к устью повышается во всех реках. Вода р. Кирю-гава маломинерализованная и близка к дождевой. Повышенное содержание B в р. Тонэ-гава объясняется наличием горячих минеральных источников в ее верховьях, а также интенсивным испарением воды в ней. В реках Тонагасэ-гава и Кирю-гава B немного больше, чем в дождевой воде (0,11—*мг/л*). В них наблюдается тенденция к падению содержания B. Причина этого — его осаждение с взвешенными частицами и гидратами окислов. В. Э.

9656. **Геохимическое изучение бора. (8). Изменение солевого состава вниз по течению в некоторых реках (Японии) с кислой водой. (9). О минеральных источниках с высоким содержанием бора. Муто** (硼素の地球化學的研究（第8報）·酸性河川の流程による組成成分の變化化について.（第9報）·本邦における硼素を多く含む鑛泉の特色.武藤覺）, 日本化學雜誌. Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 640—642; 1954, **75**, № 4, 407—410 (япон.)

Часть 8. В реках Чисава и Адзума с кислой водой наблюдается повышенное содержание ионов: Fe, Al и SO_4 в первой из них, и Ca, Cl и SO_4— во второй. Вниз по течению содержание этих ионов сильно понижается, а величина pH увеличивается, что объясняется влиянием притоков. Высокое содержание B в обеих реках (до 1 *мг/л*) также уменьшается вниз по течению, причем не только за счет влияния притоков, но и вследствие осаждения B с гидратами окислов.

Часть 9. Исследовалось отношение содержания B к другим компонентам в 55 источниках, содержащих более 0,1 *г* HBO_2 на 1 *л*. Эти источники расположены преимущественно в восточной части Японии и содержат много Na, Cl, HCO_3 и свободной CO_2. В. К.

9657. **Определение общей минерализации при анализе воды. Квентин** (Ermittlung des Gesamtgehaltes an Mineralstoffen in der Wasseranalyse. Quentin K.-E.), Z. analyt. Chem., 1955, **146**, № 1, 18—29 (нем.)

Определение общей минерализации воды по ф-ле: сухой остаток + HCO_3, *мг/кг* : 2 дает для слабоминерализованных вод достаточно верные результаты. Общую минерализацию воды можно приближенно вычислить также по общей сумме *мг-экв* ионов, которая определяется по ионному обмену (лучше всего на катионитах); так как при этом гидрокарбонаты дают в промывных водах свободную CO_2, то необходимо или оттитровать их отдельно или перевести соляной к-той в хлориды перед пропусканием испытуемой воды через колонку. В. К.

9658. **Химическое изучение мелководного морского дна. Часть III. Катионный обмен дна. Хосокава** （淺海底土の化學的研究. 第3報. 底土の陽イオン交換について. その1.細川巖）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 685—688 (япон.)

Рассматриваются условия ионного обмена при осаждении глинистых частиц, приносимых реками в море. Для изучения поведения Ca, поступающего в воду при катионном обмене, предложена методика определения обменного Ca. Обменный Ca выделялся из морских осадков обработкой сухой навески образца 3%-ным р-ром NaCl в течение 30 мин. при комнатной т-ре. В фильтрате после окисления органич. в-в и отделения полуторных окислов определялся Ca оксалатным методом. Метод предлагается после проверки влияния на результаты конц. р-ра, т-ры, времени обработки образца, разной влажности ила, сравнения действия NaCl и NH_4Cl. За единицу обменного Ca (I) принимается кол-во Ca, переходящего в 200 *мл* 3%-ного р-ра NaCl в течение 1 часа при комнатной т-ре из 1 *г* образца ила. Отношение этой условной величины к общему содержанию Ca в образце принимается за коэфф. обменного Ca (II). В речных осадках обменный Ca содержится 0,17—0,62 (I), 11,8—25,4 (II). В морских осадках (I) 0,53—0,62 и 20,5—25,0 (II). В морских осадках I и II уменьшаются до глубины 40 *м*, а затем вновь увеличиваются, что указывает на различное происхождение ила. Часть II см. РЖХим, 1954, 34021. М. Я.

9659. **Химический анализ органического детрита на речном гравии. Матида, Сакураи** （河床附着物の化學分析. 町田喜弘, 櫻井寿惠）, 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **19**, № 1, 31—33 (япон.; резюме англ.)

Приведены данные хим. анализа (C, N, P, Si, сухой остаток, зольность) органич. детрита, находящегося на гравии в реках Кадзуно и Тикума в Японии и состоящего в основном из диатомовых и синезеленых водорослей. Содержание жировых в-в в органич. в-ве этого детрита ~9%. В. К.

9660. **Химические исследования горячих источников Насу. I. Общие наблюдения над горячими источниками Насу. II. Химический состав горячих источников Юмото и Бентен. III. Химический состав источника Юмото-Мотою. IV. Химический состав источника Юмото-Мотою. V. Химический состав источника Юмото-Мотою. VI. Химический состав источника Юмото-Мотою. Икэда** (那須溫泉の化學的研究.（第1報）,那須溫泉における主要化學成分の分布.（第2報）, 湯本溫泉及び辨天溫泉の化學組成.（第3報）.湯本溫泉元湯の化學組成について（第4報）,湯本溫泉元湯の化學組成について.（第5報）, 湯本溫泉元湯の化學組成について.（第6報）, 湯本溫泉元湯の化學組成について. 池田長生）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem.Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 4, 362—371, № 5, 463—471 (япон.)

Сообщение I. Установлено два типа источников: содержащих и не содержащих H_2S.

Сообщение II. Приводится хим. состав воды горячих источников Юмото и Бентен.

Сообщение III. По полярографич. и по объемному методам определено содержание в *γ/л*: Cu 30, Pb 80 и Zn 150.

Сообщение IV. Вода источника содержит в *γ/л*: Bi 0,1, Cd 0,1, Ag 1, V 510, Cr 4,4, Mo 0,86.

Сообщение V. Вода источника содержит Zr 1γ/л, Ti 0,000168 г/л.

Сообщение VI. Вода источника содержит SO_3^{2-} 0,006 г/л, $S_4O_6^{2-}$ 0,002 г/л, SO_4^{2-} 2,029 г/л, $NO_2 < 1$ γ/л, $NO_3 < 1$ γ/л, F 0,000355 г/л, Br < 20γ/л, J < 2γ/л. В. К.

9661. **Материалы по гидрохимическому режиму прудов рыбопитомника «Тепловка». Додонова Е. В.**, Тр. Саратовск. отд. Каспийск. фил. ВНИРО, 1954, **3**, 99—103

Наблюдения велись в 1952 (VII—IX) и 1953 (V—IX) гг. Кислородный режим прудов благоприятен, снижения содержания O_2 (до 1,24 мг/л) были кратковременны и заморных явлений не вызывали. pH 7,1—8,65, окисляемость 5,7—19,7 мг/л O_2, большое влияние на нее оказывает внесение навоза в качестве удобрения. Кол-во солей 259—334 мг/л, из ионов преобладают Ca^{2+} и HCO_3^-, жесткость 3,86—5,76 мг-экв. В. К.

9662. **Исследования воды колодцев города Лодзи. Каницкая, Кендженская, Масс, Петровская, Томчык, Вольницкая** (Badania wod studziennych na terenie m. Łodzi. Kanicka Z., Kendrzeńska K., Mass S., Piotrowska E., Tomczyk H., Wolnicka Z.), Acta microbiol. polon., 1953, **2**, № 2—3, 155—156 (польск.)

9663. **Рекомендуемый субстандартный раствор при определениях хлорности методом Кнудсена. Мак-Гари** (Substandard reference solutions chlorinity determinations by the Knudsen method. McGary James W.), J. Marine Res., 1954, **13**, № 3, 245—253 (англ.)

Указывается, что для экономии «нормальной морской воды», обычно в Америке употреблялась «субстандартная морская вода» с известной конц-ией Cl^- (хлорность). Хлорность субстандартной воды подгонялась к хлорности нормальной воды или разбавлением ее дистилл. водой, или прибавлением к ней NaCl; последний прием менее желателен. Автор выяснил, что в качестве субстандартной воды может быть употреблена морская вода любой хлорности. При употреблении субстандартной воды, хлорность которой сильно отличается от хлорности нормальной воды, поправка к отсчету бюретки (k) может быть вычислена двумя способами: 1) по вспомогательной таблице или графику, построенным для приведения разницы между хлорностью субстандартной воды и отсчетом бюретки при ее титровании к эквивалентной величине α (разница между хлорностью нормальной воды и отсчетом бюретки при ее титровании) и 2) вычислением хлорности без таблицы Кнудсена, что весьма затруднительно в табличной форме, но решается графически. Оба решения основываются на ур-нии $a_1/Cl_{(1)}\rho_{(1)} = a_2/Cl_{(2)}\rho_{(2)}$, где $Cl_{(1)}$ и $\rho_{(1)}$ — хлорность и плотность нормальной воды, a_1 — отсчет бюретки при титровании нормальной воды, $Cl_{(2)}$ и $\rho_{(2)}$ — хлорность и плотность субстандартной воды и a_2 — отсчет бюретки при титровании субстандартной воды. Решая это ур-ние для однообразных условий титрования, автор выводит ф-лу: $F = a_i/Cl_i\rho_i$, где индекс i относится к любой пробе или стандарту, титруемым при одинаковых условиях. Величина F вычисляется по хлорности и плотности субстандартной воды и отсчетом бюретки при ее титровании. На основе величин F можно построить график или таблицу для нахождения поправки k к отсчету бюретки при титровании проб морской воды с применением субстандартной воды. Для примера дается такой график и таблица. К. И.

9664. **К определению устойчивости химического состава подземных вод. Гончар Г. Я.**, Сб. геол.-геогр. фак. Одесск. ун-та, 1954, **2**, 49—53

В южных районах Херсонской, Николаевской и Запорожской областей наблюдаются случаи, когда с увеличением отбора воды из шахтных и артезианских колодцев кол-во солей в водах неогеновых горизонтов увеличивается и скважины становятся непригодными для дальнейшего использования. Для решения вопроса об устойчивости хим. состава подземных вод (ПВ) рекомендуется составлять гидрогеологич. и гидрохим. разрезы (где схематично указано изменение хим. состава ПВ в горизонтальном и вертикальном направлениях), которые помогут рациональному разрешению ряда практич. вопросов водоснабжения и орошения ПВ. Хим. анализы проб воды, взятых в различных условиях, подтверждают, что подобные разрезы могут служить для составления прогноза хим. состава ПВ. М. Г.

9665. **Роль растворимости в формировании химического состава природных вод. Валяшко М. Г.**, Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 4, 581—584

См. РЖХим, 1956, 3698.

9666 Д. **Доронинское содовое озеро и физико-химическая характеристика его годичных циклов. Нагорная Е. Ф.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Иркут. ун-т, Иркутск, 1954

См. также: Физ.-хим. анализ 9336. Радиоактивность 8972, 8973, 8989, 9273—9275, 9281. Структура и состав минералов 9193, 9515—9517, 9597. Анализ минералов, руд, почв, природных вод 10075, 10076, 10078—10080, 10082, 10084—10086, 10123, 10132, 10142, 10144, 10493, 10545, 10546. Др. вопр. 8953, 9324, 9325

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

9667. **Относительные устойчивости** *цис-транс*-**изомеров конденсированных систем, содержащих ангулярные метильные группы. Бакман, Росс, Дрейдинг, Смит** (The relative stabilities of *cis-trans* isomers of fused ring systems containing angular methyl groups. Bachmann Werner E., Ross Alexander, Dreiding Andre S., Smith Peter A. S.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 2, 222—240 (англ.)

Проверена применимость положения о большей устойчивости *транс*-изомеров соединений с конденсированными шестичленными кольцами для случая замещ. с ангулярной метильной группой. Для этого синтезированы чистые *цис-* и *транс*-изомеры декагидроизохинолиндиона-1,3 (I), 9-метилдекагидроизохинолиндиона-1,3 (II) и 10-метилдекагидроизохинолиндиона-1,3 (III) и исследовано их равновесие в условиях изомеризации. Изомеризацию проводили во всех случаях, исходя как из *цис-*, так и из *транс*-изомеров, нагреванием в присутствии Pd-катализатора: I — от 190° до 250° в течение 0,5—2,5 часа. II — от 250° до 300° в течение 0,25 — 4 час. и III — от 190° до 250° в течение 1,5—2,5 часа. О соотношении изомеров в смеси судили по интенсивности характерных ИК-полос изомеров в р-ре $CHCl_3$. Отношение *цис*/*транс* в равновесной

смеси в случае I оказалось равным 32 : 68, тогда как в II и III эти отношения составляют 71 : 29 и 60 : 40. Это говорит о том, что введение ангулярной метильной группы смещает равновесие в сторону преобладания *цис*-изомера. Приведены литературные данные, показывающие, что аналогичные явления имеют место также в карбоциклич. системах и сделана попытка их объяснения на основании конформационного анализа. *цис*- и *транс*-I, II и III получались из соответствующих к-т переводом их кипячением с CH_3COCl или $(CH_3CO_2)O$ в ангидриды. Ангидриды превращались в амидокислоты кипячением с водн. NH_4OH. Последние превращались в конечные продукты пиролизом при 120—160° или кипячением с $(CH_3CO)_2$ в C_6H_6. Таким образом, получены: *транс*-I, т. пл. 185,5—187° (из CH_3OH); *цис*-I, т. пл. 124—126° (из CH_3OH); *транс*-II, т. пл. 174—175,5° (из эф.); *цис*-II, т. пл. 120,5—121,5° (из CH_3OH); *транс*-III, т. пл. 144—144,5° (из $CHCl_3$ + + петр. эф.); *цис*-III, т. пл. 99—100° (из $CHCl_3$+петр.эф.). Аналогично с применением соответствующих аминов получены N-метил- и N-бензилпроизводные II: *цис*-2,9-диметилдекагидроизохинолиндион-1,3, т. пл. 72,5°— — 73,5°; *цис*-2-бензил-9-метилдекагидроизохинолиндион-1,3, т. пл. 180—181,5° (из CH_3OH); *транс*-2-бензил-9-метилдекагидроизохинолиндион-1,3, т. пл. 174— — 175,5° (из эф.). Н. С.

9668. О расщеплении мочевой кислоты в оксоновую (аллантоксановую) кислоту. (Предварительное сообщение). Бранденбергер (Über den Abbau der Harnsäure zur Oxonsäure (Allantoxansäure). Vorläufige Mitteilung. Brandenberger Hans), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 2, 641—644 (нем.)

Исследовалось строение продуктов щел. окисления H_2O_2 мочевой к-ты (I) — аллантоксановой к-ты (II) и аллантоксаидина (III), методом меченых атомов. Были приготовлены 4 образца радиоактивной I, меченные C^{14} в различных положениях. I-(2-C^{14}) и

I   IIa, IIIa   IIб, IIIб   IIa,б R = COOH; IIIa,б R = H

I-(4-C^{14}) были приготовлены окислением соответствующих радиоактивных гипоксантинов ксантиноксидазой (IV). I-(6-C^{14}) синтезирована из $CH_2BrC^{14}OOCH_3$; I-(8-C^{14}) получена из аденина-(8-C^{14}) дезаминированием $NaNO_2$ и последующим окислением IV. К р-ру 0,1 ммоля меченой I в 0,5 *мл* 2 н. KOH добавляли 0,25 *мл* 3%-ной H_2O_2. Через 48 час. (25° ± 2°) измерена радиоактивность образовавшихся CO_2 (в виде $BaCO_3$), II (в виде кислой K-соли) и III. Исследование показало, что II и III построены из $C_{(2)}$, $C_{(4)}$ и $C_{(8)}$ углеродных атомов I с лежащими между ними $N_{(3)}$ и $N_{(9)}$ атомами азота. Третий N-атом в II и III происходит из $N_{(1)}$ и $N_{(7)}$ атомов I. II содержит еще атом углерода $C_{(5)}$ в форме — COOH. На основании полученных результатов для II и III предложены симметричные триазиновые структуры: (IIa) ⇄ (IIб) для II, (IIIa) ⇄ ⇄ (IIIб) для III вместо предлагавшихся ранее имидоазольных. Г. М.

9669. К химизму тиреостатического действия тионовых соединений. Люттрингхаус (Zum Chemismus der thyreostatischen Wirkung von Thionverbindungen. Lüttringhaus A.), Arzneimittel-Forsch. 1953, **3**, № 7, 333—334 (нем.)

На основании рассмотрения литературных данных автор полагает, что тиомочевина (I) участвует в р-циях не в виде изотиомочевины $H_2NC(SH) = NH$, а в виде иона $H_2\overset{+}{N} = C(NH_2) — S^{(-)}$. Подобный «промежуточный ион» образует тетраметилтиомочевина, которая взаимодействует с J_2 в различных средах совершенно аналогично I, что подтверждает высказанную гипотезу. Е. К.

9670. Эпоксикетоны. III. Стереохимия *цис*- и *транс*-окиси *о*-нитробензальацетофенона. Кромуэлл, Сеттеркуист (Epoxyketones. III. Stereochemistry of *cis*- and *trans*-*o*-nitrobezalacetophenone oxide. Cromwell Norman H., Setterquist Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5752—6754 (англ.)

При окислении *транс*-*о*-нитрохалкона (I) щел. H_2O_2 или при конденсации *о*-нитробензальдегида (II) с фенацилбромидом (III) в присутствии CH_3ONa или NaOH первоначально образуется «α-форма» окиси I (IV), постепенно изомеризующаяся через енол в термодинамически более стабильную «β-форму» окиси I (V). На основании следующих данных установлены для IV *транс*-, а для V — *цис*-конфигурация: 1) перекисное окисление халконов обычно приводит к *транс*-окисям; 2) при конденсации II с III кинетически предпочтительно образование *эритро*-формы промежуточного аниона, у которого циклизация в *транс*-окись пространственно менее затруднена, чем циклизация *трео*-аниона в *цис*-окись; 3) при конкурентной р-ции IV и V с фенилгидразином (VI) преимущественно реагирует IV, что соответствует аналогичной р-ции *транс*-арилароилэтилениминов; 4) несколько большая адсорбция в УФ-спектре IV, чем V. ИК-спектры IV и V указывают на отсутствие заметного σ, π-сопряжения трехчленного кольца с C = 0 как в IV, так и в V. Каталитич. гидрирование IV и V приводит к 2-фенил-3-оксихинолину (VII). К 0,1 моля II и 0,1 моля III в 60 *мл* CH_3OH при т-ре < 12° приливают 0,1 моля CH_3ONa в 40 *мл* CH_3OH и через 3 часа нейтрализуют CH_3COOH до pH 6, выход IV 76%; IV получают также из 0,01 моля II и 0,01 моля III в 75 *мл* диоксана и 5 ммолей NaOH в 20 *мл* влажного диоксана (~ 20°, 2 часа) с последующей нейтр-цией до pH 6 и разбавлением 300 *мл* воды, выход IV 85%, т. пл. 113—115° (из сп.). К 0,05 моля I в 300 *мл* CH_3OH прибавляют 0,09 моля 30%-ной H_2O_2 и 12 *мл* 8%-ного NaOH, через 3 часа разбавляют водой и охлаждают; выход IV 60%. 4 *г* IV в 140 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 10%-ного CH_3ONa через 14 час. дают V, выход 83%, т. пл. 174—175° (из сп.). 1,67 ммоля V в 10 *мл* $CHCl_3$ и 1,67 ммоля VI с 1 каплей CH_3COOH оставляют на 12 час., получают 0,45 ммоля V и 0,59 ммоля 1,3-дифенил-5-*о*-нитрофенилпиразола (VIII), т.пл. 179° (из CH_3OH). 5 ммолей IV и 5 ммолей VI в 5 *мл* $CHCl_3$ с 2 каплями CH_3COOH (6° час.; затем разбавление петр. эф.) дают 0,5 *г* VIII и 0,5 *г* неочищ. 1,3-дифенил-4-окси-5-*о*-нитрофенилпиразолина, т. пл. 150—155°; из 5 ммолей IV в 20 *мл* $CHCl_3$ и 40 *мл* CH_3OH с 1 каплей CH_3COOH (8°, 4 часа) получают только VIII, выход 86%. 1,37 ммоля IV и 1,37 ммоля V в 10 *мл* $CHCl_3$ и 1,37 ммоля VI в 1 *мл* $CHCl_3$ с 1 каплей CH_3COOH через 14 час. при 10° дают 1 ммоль V и 1,29 ммоля VIII. 4 *г* IV гидрируют (3 *ат*, 2 часа) в 60 *мл* этилацетата с 0,4 *г* скелетного Ni, после упаривания VII извлекают 5%-ным NaOH и осаждают обработкой р-ра твердой CO_2, выход 70%, т. пл. 219—221° (из абс. сп.), хлоргидрат, т. пл. 258—259°. Аналогично гидрируют 0,8 *г* V в 60 *мл* этилацетата с 0,2 *г* скелетного Ni и через 6 час. получают VII, выход 58%. Для идентификации VII изучены ИК-спектры VII и 2-фенил-4-оксихинолина. Часть II см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1044. М. К.

9671. Вопросы изомерии и мезомерии. II. Структурная изомерия. Бент (Aspects of isomerism and mesomerism. II. Structural isomerism. Bent Richard L.), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 6, 284—290 (англ.)

В популярной форме излагаются вопросы, связанные со структурной изомерией. Приведена классификация различных типов структурной изомерии, таутомерии и стереоизомерии. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 21561. Л. З.

9672. **Вопросы изомерии и мезомерии. III. Стереоизомерия.** Бент (Aspects of isomerism and mesomerism. III. Stereoisomerism. Bent Richard L.), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 7, 328—340 (англ.)

В популярной форме излагаются вопросы стереоизомерии. Л. З.

9673. **Влияние строения олефинов и их производных на способность двойной связи присоединять карбоновые кислоты в присутствии фтористого бора.** Завгородний С. В. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 872—881

Изучалась р-ция присоединения карбоновых к-т к непредельным соединениям в присутствии катализатора $BF_3O(C_2H_5)_2$ (I) с образованием соответствующих алкиловых эфиров. Олефины с различно гидрогенизированными атомами углерода при двойной связи (типа α-бутилена) присоединяют к-ты по правилу Марковникова, а олефины с двумя равноценно гидрогенизированными атомами углерода при двойной связи (β-амилен) — по правилу Зайцева — Вагнера таким образом, что кислотный остаток идет к ненасыщ. атому C, стоящему ближе к группе CH_3. Активность нормальных олефинов в р-ции с к-тами возрастает от этилена к бутиленам, а затем падает к β-амилену и β-гексилену; наиболее инертен этилен. Из 3 изомерных бутиленов наиболее активен изобутилен. Циклогексен в присутствии I присоединяет CH_3COOH, $CH_2BrCOOH$ и CCl_3COOH. Стирол легко полимеризуется в присутствии I, однако при осторожном прибавлении I при —15° к смеси стирола с $CH_2BrCOOH$ получен α-фенилэтилбромацетат, выход 15%. Галоидолефины с галоидом при C, не связанном двойной связью, в присутствии I присоединяют карбоновые к-ты менее активно, чем соответствующие незамещ. олефины. Алкилвиниловые и алкилаллиловые, а также диалкиловые простые эфиры расщепляются при действии I и карбоновых к-т с образованием сложных алкиловых эфиров. α-Пинен в присутствии I легко полимеризуется, но при —10° с I и к-тами дает изоборниловые эфиры к-т (10—20%). Дивинил очень инертен к присоединению карбоновых к-т. Карбоновые к-ты присоединяются к олефинам тем легче, чем более электроотрицателен радикал, связанный с карбоксильной группой; активность их падает с увеличением длины углеводородного остатка, связанного с карбоксилом. Двухосновные к-ты присоединяются к олефинам труднее, чем одноосновные, причем присоединение их тем труднее, чем большее число углеродных атомов разделяет карбоксильные группы. Высокоактивными являются галоидзамещ. уксусные к-ты, причем их активность падает от хлоруксусных к бромуксусным к-там. Неполярные или слабополярные р-рители (C_6H_6, CCl_4) своим присутствием смягчают р-цию и уменьшают ее скорость, но дают при продолжительной р-ции более высокие выходы эфиров. Повышение т-ры (от 20 до 150°) и увеличение длительности р-ции увеличивают выход эфиров. На эфирообразование влияет также соотношение и порядок

$$\overset{-}{B}F_3\cdot\overset{+}{O}(C_2H_5)_2 + RCOOH \rightleftarrows O(C_2H_5)_2 + (BF_3\cdot OCOR)^-H^+$$

$$(BF_3\cdot OCOR)H^+ + \;{>}C{=}C{<}\; \rightarrow \;{>}\overset{+}{C}\text{—}\overset{|}{C}{<}\;\; {}^-(BF_3\cdot OCOR)^+H^+ \rightarrow \;{>}\underset{|}{C}(OCOR\cdot BF_3)\text{—}\underset{|}{C}(H){<}$$

внесения в р-цию реагентов, их взаимная смешиваемость, агрегатное состояние, материал реакционного сосуда и др. Применение I в кол-ве, большем 9%, увеличивает полимеризацию олефинов. Автор предлагает приведенный выше механизм р-ций. Д. К.

9674. **Некоторые вопросы ароматического замещения.** Белл (Some aspects of aromatic substitution. Bell F.), J. Roy. Inst. Chem., 1955, **79**, June, 322—326 (англ.)

На примере хлорирования и бромирования показано несовершенство существующих теорий замещения в ароматич. соединениях. Рассмотрены: 1) влияние р-рителя и пространственных препятствий на направление замещения, 2) замещение в боковую цепь, 3) взаимосвязь присоединения и замещения и 4) кинетики. Автор подчеркивает различия в действии хлора и брома на ароматич. соединения, обусловленные, видимо, помимо различия в размерах атомов, большей легкостью присоединения хлора к ароматич. ядру. Библ. 19 назв. В. К.

9675. **Подвижность галоида в бензольном ядре.** Уфимцев В. Н., Малафеева М. М., Докл. АН СССР, 1954, **99**, № 4, 555—558

Изучено влияние нитрогруппы на активность брома в бензольном ядре. Сравнивались бромбензолы (I), *о*, *м*, *п*-нитробромбензолы (II, III, IV), 2,4-, 2,6- и 3,5-динитробромбензолы (V, VI, VII). 0,1 *г* испытуемого в-ва нагревали с 1 *мл* пиперидина в течение 1 часа в запаянной трубке при заданной т-ре (25—200°); продукт р-ции анализировали в форме AgBr весовым методом. Введение нитрогруппы в бензольное ядро увеличивает активность брома, причем в зависимости от положения ее в бензольном ядре активность возрастает в ряду *о* > *п* > *м*. Влияние двух нитрогрупп больше, чем одной (% превращения I 0,43 при 200°, II 98,4 при 100°; III 25,4 при 200°; IV 95,9 при 100°; VII 26,6 при 100°). V и VI уже при 25° очень бурно реагируют с пиперидином, поэтому их испытание проводили с применением более слабого основания *о*-броманилина (% превращения VI при 100° 59,2%; V 26,3%). В присутствии катализатора (0,1 *г* $CuSO_4\cdot5H_2O$) сильно повышается активность брома у производных I с малоактивным галоидом (I 45,5% при 150°; III 79,0% при 150°; VII 90,5% при 125°; II и IV 100% при 100°). При сравнении с активностью брома в нафталиновом ряду оказалось, что I и III занимают среднее положение между 1- и 2-бромнафталинами и их *м*-нитропроизводными; II и IV менее активны, чем аналогично построенные производные нафталина, за исключением 3-нитро-2-бромнафталина (См. РЖХим, 1955, 1997). Л. А.

9676. **Нуклеофильное замещение в ряду бифенила.** Берлинер, Ньюман, Рябова (Nucleophilic displacement in the biphenyl series. Berliner Ernst, Newman Bernice, Riaboff Tatiana M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 478—480 (англ.)

Показано, что влияние NO_2-группы в положении 4' по отношению к Br в ядре бифенила качественно такое же, как NO_2 в пара-положении к Br в ядре бензола, но количественно меньше. Сравнивались скорости р-ции с пиперидином (при 25°) соединений типа 2-NO_2-4-RC_6H_3Br (I—III), где I R=H, —, II R = C_6H_5, —, III R = *п*-NO_2 — C_6H_4; отношение скоростей I : II : III = 1 : 2,21 : 27, 1. Замена Br на Cl и F дала подобные результаты. Механизм р-ции не установлен. Показано, что *п*-NO_2-группа в III оказывает большее влияние на р-ции нуклеофильного замещения в ядре, чем на р-ции карбоновых к-т и их эфиров. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 23678. М. К.

9677. **Применение озонирования и озонолиза ароматических и гетероциклических соединений для определения реакционной способности циклических**

систем. Вибаут (L'ozonation et l'ozonolyse de composés aromatiques et hétérocycliques dans la détermination de la réactivité du système cyclique. Wibaut J. P.), Ind. chim. belge, 1955, 20, № 1, 3—18 (франц.)

Обзор работ по механизму озонирования и озонолиза ароматич. и гетероциклич. соединений. Рассмотрены озонолиз бензола и замещенных бензолов, нафталина, диметилнафталинов, диметилинданов, пиридина и его гомологов, хинолина и его гомологов, пиррола и его гомологов, фурана, диметил-γ-пиронов. Библ. 44 назв. Б. М.

9678. Свойства и реакции свободных алкильных радикалов в растворе. Часть VI. Реакции с N-галоиданилидами. Форд, Хант, Уотерс (Properties and reactions of free alkyl radicals in solution. Part VI. Reactions with N-Halogenoanilides. Ford M. C., Hunt L. J., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1953, Nov., 3529—3522 (англ.)

Исследована р-ция 2-карбометокси-2-пропильного радикала $\cdot C(CH_3)_2COOOCH_3$ (I), получающегося при распаде метилового эфира α,α'-азоизомасляной к-ты (II), с N-хлорацетанилидом (III), N-бромацетанилидом (IV), N-хлорбензанилидом (V), N-хлор-2',4'-дихлорбензанилидом (VI) и N-хлор-2',4',6'-трихлорбензанилидом (VII). I при р-ции отрывает галоид, связанный с азотом, и образует метиловый эфир α-галоидизомасляной к-ты с 35–50%-ным выходом наряду с различными азотсодержащими продуктами, получающимися из образующегося при р-ции ациламинного радикала $RCO\dot{N}C_6H_5$— (VIII). Эти продукты не являются производными гидразина, которые получались бы при соединении двух радикалов VIII, а всегда образуются за счет воз-

RCON, H VIIIa; R, Cl, Cl, NX, XII R=O, XIVa R=NCOC₆H₅; C₆H₅CON, Cl, Cl, Cl, XIV, N(COC₆H₅)X; X= (Cl, Cl, Cl)

никновения C — C или C — N-связи, т. е. в результате участия в р-ции хиноидного ацетамидоарильного радикала (VIIIa). III дает 6% метилового эфира α-*n*-ацетамидофенилизомасляной к-ты (IX), образующегося из I и VIIIa ($R = CH_3$). V дает 26% 4-бензамидо-N-бензоилдифениламина (X) за счет р-ции VIII с VIIIa ($R = C_6H_5$). IV образует только метиловый эфир α-бромизомасляной к-ты, и *n*-бромацетанилид; VI дает 54% 2-бензамидо-N-бензоил-3,5,2',4'-тетрахлордифениламина (XI); VII — 4% 3,5-дихлор-1,4-бензохинон 1-(2,4,6-трихлоранила) (XII) и 35% C_6H_5COCl (XIII). XII и XIII получаются из промежуточного продукта р-ции (XIV) с предварительным превращением его в (XIVa); XIV образуется при спаривании радикалов типа VIII и VIIIa. Строение IX установлено гидролизом в α-*n*-аминофенилизомасляную к-ту (XV), которая при действии Br_2 дает только дибромпроизводное и при деаминировании гипофосфитом превращается в α-фенилизомасляную к-ту. Строение X доказано прямым его синтезом из N-бензоил-4-нитродифениламина (XVI). XI при гидролизе теряет только C_6H_5CO-группу, связанную со вторичным азотом дифениламинной системы. Строение XI установлено сравнением его ИК-спектра с ИК-спектром X. Строение XII доказано его получением при конденсации 2,6-дихлор-1,4-бензохинона (XVII) с *симм*-трихлоранилином (XVIII). Р-р 0,1 моля III и 0,15 моля II в 50 *мл* C_6H_6 постепенно нагревали в течение 30 мин., чтобы N_2 выделялся равномерно, затем кипятили 1,5 часа; получены 6% IX, т. пл. 164° (из бзл.), 35% метилового эфира α-хлоризомасляной к-ты (XIX), 5,7 *г* диметилового эфира тетраметилянтарной к-ты (XX) и 0,45 *г* ацетанилида. 0,9 *г* IX в 20 *мл* спирта и 1,5 *г* KOH в 7,5 *мл* воды кипятили 2 часа; получена α-*n*-ацетамидофенилизомасляная к-та, т. пл. 168—169° (из толуола). IX (1,35 *г*) при кипячении 3 часа с 25 *мл* 36%-ной HCl дает 0,8 *г* XV, т. пл. 168—169° (разл., из толуола), из которой получены α-*n*-бензамидофенилизомасляная к-та, т. пл. 221,5—223° (из водн. сп.), и α-(4-амино-3,5-дибромфенил)-изомасляная к-та, т. пл. 166,5—168° (из водн. сп.). Р-р 0,1 моля V и 0,15 моля II в 50 *мл* C_6H_6 нагревали 2,75 часа, получены 1,4 *г* метилового эфира изомасляной к-ты, 45% XIX, 6,6 *г* XX, 2,9 *г* триметилового эфира 2,3,5-триметилгексантрикарбоновой-2,3,5 к-ты и 7,1 *г* кристаллич. продукта, т. пл. 195—210° (из сп.). При хроматографировании на Al_2O_3 2 *г* этого продукта дали 0,11 *г* в-ва $C_{23}H_{19}O_2N_2Cl$, т. пл. 176—178° и 1,46 *г* X, т. пл. 202,5—203°, из маточного р-ра после кристаллизации X выделено 0,2 *г* бензанилида. К р-ру 4 *г* XVI в 160 *мл* лед. CH_3COOH и 45 *мл* 36%-ной HCl при 90° прибавили постепенно 40 *г* гранулированного Sn, затем еще 25 *мл* HCl (к-ты), нагревали 1 час при 100°, выход 4-амино-N-бензоилдифениламина 66%, т. пл. 183,5—184° (из водн. сп.), при бензоилировании дает X. Р-р 18,1 *г* VI и 15 *г* II в 40 *мл* C_6H_6 постепенно нагревали 25 мин., кипятили 2 часа, получены 54% XI, т. пл. 220° (из изоамилового сп.), 40% XIX, 2,4 *г* XX и 1,1 *г* 2',4'-дихлорбензанилида. 1 *г* XI при кипячении с 1 *г* KOH в 40 *мл* спирта дал C_6H_5COOK и 0,75 *г* 2-бензамидо-3,5,2,4-тетрахлордифениламина, т. пл. 227,5° (из сп.). Р-р 20,8 *г* VII и 15 *г* II в C_6H_6 кипятили 2,5 часа, получены 41% XVIII, 35% XIII и 4% XII, т. пл. 143° (из сп.). К р-ру XVIII в теплом спирте прибавили горячий р-р эквивалентного кол-ва XVII в спирте; получен аддукт, т. пл. 80,5°. При проведении р-ции в лед. CH_3COOH в присутствии конц. H_2SO_4 (кипячение 30 мин.) и хроматографировании продукта р-ции на Al_2O_3 получают XII. Сообщение V см. J Chem. Soc., 1952, 4666. А. З.

9679. Свойства и реакции свободных алкильных радикалов в растворе. Часть VII. Реакции с хинонимидами, окисью азота и нитрозосоединениями. Гинграс, Уотерс (Properties and reactions of free alkyl radicals in solution. Part VII. Reactions with quinone imides, nitric oxide, and nitrosocompounds. Gingras Bernard A., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1920—1924 (англ.)

Показано, что 2-циан-2-пропильный радикал (I), получающийся при термич. разложении р-ров α,α'-азоизобутиронитрила (II), присоединяется к *n*-бензохинономонобензолсульфимиду (III) с образованием 4-(2-циан-2-пропокси)-N-(2-циан-2-пропил)-N-бензолсульфанилида $4\text{-}[(NC)(CH_3)_2CO]C_6H_4N(SO_2C_6H_5)[C(NC)(CH_3)_2]$ (IV) и не присоединяется к *n*-бензохинонди-*n*-толуолсульфимиду. I реагирует с NO и с нитрозоизобутиронитрилом (V), образуя три-(2-циан-2-пропил)-гидроксиламин $[NCC(CH_3)_2]_2NOC(CH_3)_2CN$ (VI), а с ароматич. нитрозосоединениями (ArNO) дает тризамещенные гидроксиламины $[NCC(CH_3)_2]N(Ar)OC(CH_3)_2CN$ (VII). Строение VI следует из его ИК-спектра и гидролиза разб. H_2SO_4 до ацетона. VI получен также из I и N-нитрозодифениламина (VIII). VII дает 1 *экв* ацетона при кислотном гидролизе, устойчив к восстановлению амальгамой Na в водн. спирте, дитионатом натрия и H_2 при 5 *ат* в присутствии скелетного Ni; но с Zn в CH_3COOH образует соответствующий $ArNHCOCH_3$ (IX), с Zn в $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa, кроме IX, дает еще $ArN(OH)C(CH_3)_2CN$ (X) и $ArN = NAr$ (XI) с незначительным выходом; $ArNH — C(CH_3)_2CN$ (XII) не был изолирован, но XII ($Ar = C_6H_5$), синтезирован-

ный из анилина, ацетона и цианида, при обработке Zn и CH_3COOH дает **IX** (Ar = C_6H_5). **I** не реагирует с 1,3,5-тринитробензолом, 2,4-динитрохлорбензолом и азоксибензолом. Приведены ИК-спектры **VI**, **VII** и **X** в области 7,5—12 *мμ*. Р-р 0,02 моля **III** и 0,02 моля **II** в 50 *мл* толуола кипятят 2,5 часа, р-ритель и 0,3 *г* тетраметилсукцинонитрила (**XIII**) удаляют перегонкой с паром, остаток экстрагируют эфиром, после удаления эфира масло хроматографируют на Al_2O_3 и получают *n*-бензолсульфамидофенол и **IV**, выход 6,5%, т. пл. 92—93° (из эф.-петр. эф.). Смесь NO и CO_2 пропускают в кипящий р-р 3,28 *г* **II** в 100 *мл* C_6H_6 2,5 часа и получают 50% **VI**, т. пл. 77—78° (из эф.-петр. эф.). Р-р 6,56 *г* **II** и 1,95 *г* **V** в 100 *мл* C_6H_6 при кипячении 2,5 часа дает 25% **VI**. Смесь 9,84 *г* **II** и 5,94 *г* **VIII** в толуоле кипятят 2,5 часа и получают 56% **VI** и дифениламин. 0,1 моля **II** и 0,05 моля ArNO в 200 *мл* толуола кипятят 2,5 часа, перегоняют с водяным паром, остаток экстрагируют эфиром, кристаллизуют добавлением петр. эф. и получают **VII** (перечисляются Ar, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, 75, 95; *o*-$CH_3C_6H_4$, 70, 85; *м*-$CH_3C_6H_4$, 60, 74; *n*-$CH_3C_6H_4$, 35, 89; *o*-ClC_6H_4, 60, 95; *м*-ClC_6H_4, 47, 106; *n*-ClC_6H_4, 60, 96; 1,3,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, 20, 122. Из 3 *г* **VII** (Ar = C_6H_5), 0,6 *г* CH_3COONa в 18 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *г* Zn-пыли получают 0,1 *г* **XI** (Ar = C_6H_5), исходный **VII** (Ar = C_6H_5), 0,3 *г* **X**(Ar = C_6H_5), т. пл. 77°, и 0,8 *г* **IX** (Ar = C_6H_5). Аналогично восстанавливают другие **VII** и получают **X**, **XI** и **IX** (перечисляются Ar, т. пл. в °С **X**, **XI** и **IX**): *o*-$CH_3C_6H_4$, 66, 55, 110; *м*-$CH_3C_6H_4$, 72, 55, 65; *м*-ClC_6H_4, 98, 99, 72; *n*-ClC_6H_4, 76, 188, 176. Л. З.

9680. Каталитическая изомеризация насыщенных углеводородов. Механизм активации хлористого алюминия водой. Неницеско, Аврам, Слиам (L'isomérisation catalytique des hydrocarbures saturés. Le mécanisme de l'activation du chlorure d'aluminium par l'eau. Nenitzesco Costin D., Avram Marguerite, Sliam Elvire, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1266—1272 (франц.)

При активировании $AlCl_3$ водой сразу образуется комплекс $H[AlCl_3OH]$, который и является катализатором изомеризации насыщ. углеводородов. Циклопарафины с этим катализатором изомеризуются с выделением H_2 (определялся сожжением). В случае парафинов H_2 не выделяется. Это различие объяснено связью изомеризации с одновременными р-циями крекинга. Механизм изомеризации парафинов рассмотрен на примере *н*-пентана. Сильная к-та $H^+[AlCl_3OH]^-$ отрывает гидридный ион H^- от углеводорода: $RH + H^+[AlCl_3CH]^- \rightleftarrows R^+[AlCl_3CH]^- + H_2$, а образовавшийся R^+ инициирует цепную р-цию изомеризации: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \overset{-H^-}{\rightleftarrows} CH_3CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \rightleftarrows \overset{+}{C}H_2CH(CH_3)CH_2CH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2CH_3$ (I) $\overset{-H^+}{\rightleftarrows} CH_2 = C(CH_3)CH_2CH_3$ (II) $\rightleftarrows CH_3C(CH_3) = CHCH_3$; I + II $\rightleftarrows C_{12}H_{21}$. Димерный катион $C_{12}H_{21}^+$ путем внутримолекулярной перегруппировки H^- и CH_3^- дает все возможные при алкилировании изомерные ионы и в числе их ион строения $(CH_3)_2CCH_2C^+(R)CH_2$ .... (**III**). **III** расщепляется на $(CH_3)_3\overset{+}{C}$ (**IV**) и $CH_2{=}C(R)CH_2$... (**V**), чему благоприятствует большая стабильность **IV**. Аналогично образуется, но в меньшем кол-ве, катион изопропила менее стабильный чем **IV**. $(CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{C}(R)CH_2$... ... → $(CH_3)_2CH^+$(**V**) + $CH_2 = C(R)CH_2$... (**VI**). **IV** и **V**, отнимая H^- от молекул исходного углеводорода, образуют изобутан и пропан, открытые в продуктах р-ции. Одновременно **VI** реагирует с H^+, превращаясь в $CH_3C^+(R)CH_2$ .... Таким образом крекинг ведет к возрастающему образованию катионов, которые в дальнейшем продолжают инициировать цепные р-ции изомеризации уже без участия $H[AlCl_3OH]$. Этим объясняется, почему H_2 при изомеризации парафинов образуется в неуловимо малом кол-ве. В случае циклогексана и метилциклопентана образование ионов типа **III** невозможно. Расщепление циклогексана по схеме $C_6H_{12} \overset{H^-}{\rightleftarrows} CH_3C^+(CH_2)_3CH_2 \rightleftarrows CH_3CH(CH_2)_3C^+H \rightleftarrows CH_3CH(CH_2)_2C^+HCH_2 \rightleftarrows CH_2 = CHCH_2CH_2C^+HCH_3$ (**VII**) идет в меньшем кол-ве, чем у *н*-парафинов, так как **VII** менее стабилен чем **I**. Поэтому в инициировании цепных р-ций изомеризации циклопарафинов $H[AlCl_3OH]$ участвует в большей степени, чем в случае парафинов, а следовательно, и H_2 здесь выделяется в кол-ве, доступном определению, но все же указывающим на цепной механизм р-ции и на большую длину ее цепей. А. К.

9681. О влиянии кислотно-основных свойств реагентов (или катализаторов) на порядок и механизм присоединения к несимметричным α-окисям. Петров А. А. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 778—789

Обобщены результаты опытов, выясняющих причины аномального поведения несимметричных окисей в р-циях присоединения спиртов и галоидоводородов в зависимости от кислотно-основной природы катализатора. С нейтр. или щел. реагентами α-окиси жирного ряда реагируют по обычному нуклеофильному механизму исключительно или преимущественно по правилу Марковникова. Связь O с более гидрогенизованным атомом C является более поляризованной и поэтому разрывается в первую очередь. Кислые реагенты, а также и нейтр. в присутствии кислых катализаторов присоединяются к окисям в большей или меньшей степени против правила Марковникова. Автор предполагает, что кислые агенты образуют с окисями в первую очередь оксониевые соли, в которых более поляризованной является связь O с менее гидрогенизованным атомом C. Возможность двух механизмов в р-ции присоединения спиртов в различной среде подтверждается различными скоростями этих р-ций в зависимости от среды. Накопление алкильных групп при переходе от окиси пропилена к окиси изобутилена ведет к увеличению различий в поляризации углеродных атомов и эффект ориентации проявляется сильнее. Установлено, что галоген- или OR-замещ. α-окиси присоединяют кислотные или щел. реагенты в соответствии с правилом, согласно которому гидроксильная группа возникает между отрицательными группировками: $OCR_2 - CHCHHalR \xrightarrow{HHal} R_2CHalCH(OH)CHHalR$. Д. К.

9682. Кинетика и химизм жидкофазного окисления *н*-гексадекана $C_{16}H_{34}$. Сообщение I. Влияние концентрации катализатора, температуры и скорости подачи воздуха на окисление *н*-гексадекана. Зейналов Б. К., Лейках В. С., Изв. АН АзССР, 1954, № 10, 3—21 (резюме азерб.)

Реакция окисления *н*-$C_{16}H_{34}$ кислородом воздуха проводилась при 120—160° без катализатора и в присутствии нафтената Mn. В результате р-ции в больших кол-вах образуются спирты, карбоновые к-ты, растворимые и нерастворимые в воде оксикислоты и эфирные соединения. При введении катализатора в кол-ве > 0,02% выход оксисоединений повышается, удается получить окисленный продукт, содержащий 72% оксисоединений. При 120° окисление практически не идет,

при 160° наблюдается осмоление продукта. Оптимальной областью т-р является 130—150°. Оптимальный расход воздуха составляет 840 *л/час*. З. М.

6983. Реакции атомов кислорода с непредельными углеводородами. Авраменко Л. И., Колесникова Р. В. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 7—17

Изучено действие атомарного кислорода на непредельные углеводороды. Атомарный кислород получали в высоковольтном разряде и откачивали в реактор, куда подавали исследуемые углеводороды. О наличии конкретных элементарных р-ций атомов и радикалов судили по конечным продуктам с помощью метода последовательности (РЖХим, 1954, 49514). Основными продуктами р-ции этилена с атомами О являлись CH_2O, CO и CO_2. В небольших кол-вах образовались CH_3CHO и C_2H_2. Образование этих в-в объясняется следующими элементарными р-циями: $O + C_2H_4 \rightarrow CH_2O + CH_2 + 35$ *ккал*; $CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O + 33$ *ккал*; $O + C_2H_4 \rightarrow CH_2{=}CHOH \rightarrow CH_3CHO + 109$ *ккал*; $O + CH_2O \rightarrow CO + H_2O + 114$ *ккал*; $O + CO \rightarrow CO_2$. При р-ции C_3H_6 с атомами О образовались главным образом CH_2O, CH_3CHO, CH_3COOH, CO и CO_2. В меньших кол-вах обнаружили ацетиленовый углеводород, $(CH_3)_2O$, гидроперекись и аллиловый спирт. При этом протекают следующие элементарные р-ции: $O + CH_3CH = CH_2 \rightarrow CH_2O + C_2H_4 + 93$ *ккал*; $O + C_3H_6 \rightarrow CH_2O + C_2H_2 + H_2 + 36$ *ккал*; $O + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHO + CH_2 + 39$ *ккал*; $O + C_3H_6 \rightarrow CH_2O + C_2H_4 + 93$ *ккал*; $CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O$. Для выяснения, происходит ли первичное образование CH_2O из группы CH_3 или из группы CH_2 при двойной связи, исследовалась р-ция О с бутадиеном. При этом протекают р-ции: $O + CH_2 = CHCH = CH_2 \rightarrow CH_2 = CHCHO + .CH_2$; $CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O$. Р-ция $O + C_4H_6 \rightarrow CH_2O + CH_2 = C = CH_2 + 67$ *ккал*, повидимому, не идет. Сделаны следующие общие выводы: атом О способен к разрыву двойной углеродной связи в один элементарный акт с образованием альдегида (преимущественно высшего); он также может внедриться по связи С — Н не только у насыщ. атомов углерода, но и у ненасыщ., так как при р-ции C_3H_6 с О образуется, примерно, одинаковое кол-во CH_2O и CH_3CHO, то вероятности разрыва простой и двойной связи одинаковы. Д. К.

9684. Гомолитическая реакция, включающая β-реакцию. Браун, Гранди (A homolytic reaction involving beta-reaction. Brown H., Grundy J.), Chemistry and Industry, 1954, № 16, 460 (англ.)

При самоокислении диэтилгидроксиламина в присутствии 2-аминобифенила (в качестве источника свободных радикалов бифенила) образовался *n*-$C_6H_5C_6H_4CHO$ (I). Получение I объясняется предложенной ранее схемой самоокисления диалкилгидроксиламинов в щел. среде (см. РЖХим, 1954, 30529) с образованием радикала $(CH_3CH_2)_2NO$. (II) и атакой $C_6H_5C_6H_5\cdot$ по β-углеродному атому II. При этом образуется *n*-$C_6H_5C_6H_4CH_2CH_2N(OH)CH_2CH_3$, который с II дает радикал *n*-$C_6H_5C_6H_5CHCH_2N(OH)CH_2CH_3$, далее окисляющийся до I. В. М.

9685. Перенос водорода. Часть I. Вступление. Брауде, Линстед (Hydrogen transfer. Part I. Introductory survey. Braude E. A., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3544—3547 (англ.)

Приведен обзор реакций переноса водорода с целью установления плана дальнейших экспериментальных исследований. Дана классификация р-ций перенос Н миграция водорода — перенос внутри одной молекулы; диспропорционирование водорода—перенос между одинаковыми донором и акцептором; обменное гидрирование — перенос водорода между несходными донором и акцептором. Все указанные р-ции могут быть термич., гомокаталитич. и гетерокаталитич. и фотохим. Авторы рассматривают преимущественно термич., гетерокаталитич. и фотохим. перенос водорода в органич. соединениях. Особое внимание уделено поверхностному катализу при переносе Н в жидких системах. Библ. 102 назв. О. Д.

9686. Перенос водорода. Часть II. Дегидрирование 1,4-дигидронафталина хинонами. Кинетика и механизм. Брауде, Джэкман, Линстед (Hydrogen transfer. Part II. The dehydrogenation of 1,4-dihydronaphthalene by quinones. Kinetics and mechanism. Braude E. A., Jackman L. M., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1954, Oct., 3548—3563 (англ.)

Изучена кинетика дегидрирования 1,4-дигидронафталина (I) хинонами: тетрахлор-1,4-бензохиноном (II), трихлор-1,4-бензохиноном (III), 2,6-дихлор-1,4-бензохиноном (IV), хлор-1,4-бензохиноном (V), 1,4-бензохиноном (VI); метил-1,4-бензохиноном (VII), 2,6-диметил-1,4-бензохиноном (VIII), 2,5-диметил-1,4-бензохиноном (IX), 2 метил-5-изопропил-1,4-бензохиноном (X), 1,4-нафтахиноном (XI), 1,2-нафтахиноном (XII), 9,10-фенантрахиноном (XIII) в р-рителях — фенетоле (XIV), *о*-дихлорбензоле, диэтиловом эфире этиленгликоля, декалине, диметилформамиде, пропионовой к-те (XV) и нитробензоле при 50°—160° в атмосфере N_2. Скорость р-ции определяли по исчезновению хинона (восстановлением $TiCl_2$) и появлению хинола (окислением церийаммонийсульфатом). При р-ции III и IV с I наблюдалось уменьшение константы скорости второго порядка вследствие побочных р-ций между хинонами и I. При р-ции I с XI уменьшение константы скорости является результатом термич. неустойчивости образующегося 1,4-диоксинафталина. При р-ции I с VIII—XII, имеющими окислительно-восстановительные потенциалы ($E°$) < 0,6*в*, константы скорости увеличиваются по мере протекания р-ции. Это увеличение объясняется каталитич. действием образующихся хинолов. Подобный каталитич. эффект наблюдается со слабыми донорами протонов, образующих молекулярные комплексы с хинонами (*n*-нитрофенол) и с очень сильными донорами протонов (надхлорная к-та), вносимых в реакционную смесь в качестве добавок к р-рителю. Найдены следующие термодинамич. величины активации для р-ции I со следующими хинонами (в XIV) (перечисляются E_A *ккал/моль*, $\Delta S^{\neq}_{100°}$ энтр. ед., $\Delta G^{\neq}_{25°}$ *ккал/моль*, $E^{\circ}_{25°}$, *в*): II, 18,2, —25,1, 25,0, 0,703; III, 17,7, —27,3, 25,1, 0,726; IV, 17,0, —29,0, 24,9, 0,748; V, 17,7, —28,9, 25,6 0,736; VI, 18,9, —28,2, 26,6, 0,711; VII, 20,3, —26,8, 27,6, 0,656; VIII, 21,1, —26,9, 28,3; IX, 21,8, —26,0, 28,8, 0,597; X, 22,0, —25,9, 28,9, 0,589; XI, 23,0, —26,1, 30,0, 0,493; XII, 16,6, —31,0, 25,0, 0,579; XIII 18,5, —30,5, 26,7, 0,471. Различие в скорости водородного обмена I с хинонами объясняется различием энергий активации. Значения свободных энергий активации для хинонов связаны с их $E°$ следующим образом: $\Delta G^{\neq}_{25°} = 38{,}0 - 0{,}0016\,E°$ или $\Delta G^{\neq}_{25°} = 38{,}0 - 0{,}07\ \Delta G^{\circ}_{25°}$. Хиноны действуют как акцепторы электронов и активность их увеличивается при наличии электроноакцепторных заместителей и уменьшается при электронодонорных. Активность *о*-хинонов превышает активность *n*-хинонов сильней, чем следует из их $E°$. УФ-свет и перекись бензоила не влияют на ход р-ции. Установлено, что р-ции I с X, VI и V протекают быстрее в полярных, чем в неполярных р-рителях. Авторы считают, что р-ция идет не по одноступенчатому механизму с отрывом сразу 2Н от I, а по 2-ступенчатому механизму с переносом сначала H^-:, а затем H^+

$RH_2 + Q \xrightarrow[\text{медленно}]{} R{\cdot}H + QH^+ \xrightarrow[\text{быстро}]{} R + QH_2$ (где Q — хинон, RH_2 — I или другие дигидроароматич. соединения). Кислотный катализ при водородном обмене доказан р-цией I с X, проведенной в р-рах XIV и XV с добавками различных реагентов: нафталина, нитрофенола, пикриновой к-ты, CH_3COOH, хлор- и трихлоруксусной к-т, тимохинола, *n*-нитрофенола, *n*-нитроанизола, перекиси бензола и надхлорной к-ты. Константы скорости р-ции увеличиваются в ряде случаев в два раза. Предложен следующий механизм катализа донорами протонов: $Q + HX \rightleftarrows QH^+{\cdot}X^-$,

$$RH_2 + QH^+ \xrightarrow[\text{медленно}]{} RH^+ + QH_2;\ RH^+ + X^- \underset{\text{быстро}}{\overset{\text{быстро}}{\rightleftarrows}} R + HX.$$

О. Д.

9687. **Механизм изомеризации «псевдогипохлоридов», полученных из бромированных фенолов.** Д е н и в е л л ь, Ф о р (Mécanisme de l'isomérisation des «pseudohypochlorites» issus de phénols bromés. D e n i v e l l e L é o n, F o r t R o l a n d), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 25, 2423—2425 (франц.)

Описанная ранее (см. РЖХим, 1955, 48867) изомеризация «псевдогипохлорита» — 4-хлор-1,2,4,5,6-пентабромциклогексадиен-1,5-она-3 происходит таким образом, что атом Br мигрирует от $C_{(4)}$ к $C_{(6)}$ гексадиенонового цикла с изменением структуры в циклогексадиен-1,4-оновую и образованием хлор-1,2,5,6,6-тетрабромциклогексадиен-1,4-она-3. Аналогично изомеризуются 4,6-дихлор-1,2,4,5-тетрабромциклогексадиен-1,5-он-3 и 4-хлор-2,4,6-трибромциклогексадиен-1,5-он-3. Строение полученных продуктов установлено по ИК-спектрам. Результаты этой и предыдущих работ (см. РЖХим, 1954, 44592) показывают, что в противоположность более ранним публикациям (ср. Шидловская А. Х., Гостев М. И., Сыркин Н. К., Докл. АН СССР, 1952, 87, 101) продукты взаимодействия полигалоидозамещ. фенолов с Cl или Br не обладают бензоидной структурой, а являются смесью полигалоидзамещ. циклогексадиен-1,5-онов-3 и циклогексадиен-1,4-онов-3.

Ф. В.

9688. **Обмен серы при восстановлении дисульфидов гидросульфидом.** В и л а н д, Ш в а н (Austausch von Schwefel bei der Reduktion von Disulfiden mit sulfhydrat. W i e l a n d T h e o d o r, S c h w a h n H e l g a), Angew. Chemie, 1955, 67, № 8, 233 (нем.)

Исследовалась р-ция обмена серы при восстановлении меченым $KS^{35}H$ дисульфидов в соответствующие меркаптаны: β-меркаптоэтиламин, цистеин, глутатион, тиогликолевую к-ту и тиофенол. Продукты восстановления или полученные из них при действии иодацетатом производные тиогликолевых к-т очищались путем электрофореза на бумаге и исследовалась их радиоактивность. Показано, что степень замещения на S^{35} в меркаптанах составляет ~25%. Высказано предположение, что обмен обусловлен протеканием р-ции по схеме: $RSSR + 2H\dot{S}^- \rightarrow 2RS\dot{S}^- + 2RSH$; $RS\dot{S}^- + H\dot{S}^- \rightarrow RSH + (\dot{S} - \dot{S})^{2-}$; $R\dot{S}S^- + H\dot{S} \rightarrow R\dot{S}H + (\dot{S} - S)^{2-}$ с образованием промежуточного дисульфидного иона типа $[\overline{S \ldots R \ldots S^*}]^-$. Существенно, что сера самих дисульфидов в р-циях обмена не участвует. Восстановление радиоактивных дисульфидов обычным KSH подтвердило наличие изотопного обмена S в ходе р-ции. При кислении меркаптанов радиоактивной S^{35} также происходит подобный изотопный обмен.

Е. К.

9689. **Исследование механизма образования пикратов *трет*-S-алкилизотиомочевин.** Ш о т т е, Б е р г л у н д - Л а р с с о н (An investigation of the mechanism for the formation of S-*tert* alkyl thiuronium picrates. S h o t t e L e n n a r t, B e r g l u n d - L a r s s o n U l l a), Arkiv kemi, 1954, 7, № 1, 61—64 (англ.)

Для выяснения механизма р-ции тиомочевины (I) с галоидными *трет*-алкилами и причин аномального течения ее в метиловом и этиловом спиртах исследовано взаимодействие I с *трет*-амилбромидом (II) в *трет*-амиловом спирте, меченном T в метиленовой группе — $(CH_3)_2(CH_3CHT)COH$ (III). Смесь 0,5 *г* I, 1,0 *г* II и 7,0 *мл* III кипятили 4,5 часа, затем прибавляли 1,5 *г* пикриновой к-ты, кипятили еще 10 мин. и оставляли на ~12 час. Образовавшийся пикрат S-*трет*-амилизотиомочевины содержал равновесное кол-во T, что свидетельствует о полном обмене алкильными остатками между II и III. Контрольные опыты показали лишь незначительный обмен T со средой в условиях опыта. Полученные данные подтверждают ранее предложенный механизм взаимодействия I с *трет*-алкилгалидами (РЖХим, 1954, 39416) III готовили гидратацией 3 об. ч. триметилэтилена 1 ч. 46%-ной H_2SO_4, содержащей T при ~20°. T из гидроксильной группы III удаляли промыванием водой, насыщ. $(NH_4)_2SO_4$.

А. Р.

9690. **Изоцианаты. Часть II. Реакция Гофмана с С-бензоилформамидом.** А р к у с, П р а й д а л (isoCyanates. Part II. The Hofmann reaction with C-benzoylformamide. A r c u s C. L., P r y d a l B. S.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 4018—4020 (англ.)

Установлено, что гофмановское расщепление С-бензоилформамида (I), приводящее к бензойной к-те (II) и цианат-иону (Rinkes, Recueil trav. chim., 1929,

$$\underset{\mathbf{I}}{C_6H_5\overset{O^{-\delta}}{\overset{\|}{\underset{+\delta}{C}}}CONH_2} \xrightarrow{OH^-} C_6H_5\overset{O^-}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}CONH_2 \xrightarrow{ClO^-} C_6H_5\overset{O^-}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{+}{N}\equiv C-O^- \longrightarrow \mathbf{II} + NCO^-$$

48, 960), протекает по механизму, сходному с механизмом расщепления α-оксиамидов (см. предыдущую часть, РЖХим, 1954, 16260). Из тщательно высушенного I с т. пл. 90—90,5° и из I с т. пл. 83—85° получается 76—81% II и 73—83% NCO^-, который выделяют в виде гидразиндикарбонамида (III). «Нормальный» промежуточный продукт р-ции Гофмана — бензоилизоцианат (т. кип. 94—96°/21 *мм*) при этом не образуется, так как обнаружено, что последний под действием водн. щелочи дает не II, а бензамид (73%). Смесь 2,48 *г* I (т. пл. 90—90,5°) и 67 *мл* охлажд. льдом щел. р-ра NaOCl (1 н. NaOCl и 1,5 н. NaOH) нагревают до полного растворения (34°), перемешивают 1 час и после удаления избытка NaOCl с помощью 36%-ного р-ра Na_2SO_3 добавляют 1,85 *г* хлоргидрата семикарбазида. Охлажд. р-р доводят до pH 3,8, нагревают 20 мин., выпавший при охлаждении осадок обрабатывают (1 час) 50 *мл* 1 н. Na_2CO_3, получают III, т. пл. 249—249,5° (из горячей воды), II выделяют при подкислении содовых фильтратов 10 н. H_2SO_4, т. пл. 121—122° (из горячей воды).

В. Я.

9691. **Механизм реакции образования озазонов.** Ш е м я к и н М. М., М а й м и н д В. И., Докл. АН СССР, 1955, 102, № 6, 1147—1150

Для выяснения механизма р-ции образования озазонов из α-оксикарбонильных соединений *n*-нитрофенилгидразон β-N^{15}-бензоина (I) превращен в *n*-нитрофенилозазон бензоина (II) действием 2 молей немеченого *n*-нитрофенилгидразина (III) (лед. CH_3COOH, 50°, 55 час.). Изотопный состав азота II и выделившегося NH_3 определяли на масс-спектрометре; избыток N^{15}, содержавшийся в I, распределился поровну между II и NH_3, что подтверждает схему озазонообразования, предложенную Вейгандом (Weygand, Ber., 1940, 73, 1284): $-\overset{1}{C}H(OH)\overset{2}{C}(=NNHAr)- \rightleftarrows -\overset{1}{C}(=O)\overset{2}{C}H(NHNHAr)-$

$$\rightarrow -\overset{1}{C}(=NNHAr)\overset{2}{C}H(NHNHAr) \rightleftarrows -\overset{1}{C}(NHNHAr)=$$
$$=\overset{2}{C}(NHNHAr)- \rightarrow {}^1/_2[-\overset{1}{C}(=NH)\overset{2}{C}(=NNHAr)^- + -$$
$$-\overset{1}{C}(=NNHAr)\overset{2}{C}(=NH)-] \rightarrow -\overset{1}{C}(=NNHAr)\overset{2}{C}(=NNHAr)-.$$

Получение I проводили по схеме: $N^{15}H_3 \xrightarrow[88\%]{KMnO_4} KN^{15}O_3 \xrightarrow[90\%]{Pb} KN^{15}O_2 \xrightarrow[K_2SO_3]{n\text{-}O_2NC_6H_4NH_2} n\text{-}O_2NC_6H_4NHN^{15}H_2 \rightarrow$ I.

В. М.

9692. Аномальный гидролиз метилового эфира 2-метил-тиопропионовой к-ты и метилового эфира 2-этилтиопропионовой кислоты. Чалленджер, Холлингуэрт (The abnormal hydrolysis of methyl 2-methylthiopropionate and methyl 2-ethylthiopropionate. Challenger Frederick, Hollingworth Harry D.), Chemistry and Industry, 1954, № 16, 463—464 (англ).

Исследовался гидролиз метилового эфира 2-метилтиопропионовой к-ты (I) и метилового эфира 2-этилтиопропионовой к-ты (II) действием горячей 6 н. HCl. Кипячение II с 6 н. HCl дало тиодигидракриловую к-ту (III) и диэтилсульфид. Окисление III бромной водой дало сульфон. При гидролизе I горячей 6 н. HCl (к-той) получены III и диметилсульфид; выделен диметил-β-пропиотетинхлорид $(CH_3)_2\overset{+}{S}(\overset{-}{Cl})CH_2CH_2COOH$ (IV). Образование IV изомеризацией I исключается, так как $CH_3SCH_2CH_2COOC_2H_5$ с горячей 6 н. HCl (к-той) дал $(CH_3)_2S$, но не $CH_3SC_2H_5$. Предлагается следующая схема образования III из I: а) I + $H^+ \rightarrow CH_3S^+HCH_2CH_2COOH \rightarrow CH_3^+ + HSCH_2CH_2COOH$ б) I + $CH_3^+ \rightarrow (CH_3)_2S^+CH_2CH_2COOH \rightarrow (CH_3)_2S + CH = CH\cdot COOH + H^+$ в) $CH_2 = CH\cdot COOH + HSCH_2CH_2\text{-}COOH \rightarrow S(CH_2CH_2COOH)_2$ III. IV разлагается горячей 6 н. CHl с образованием $(CH_3)_2S$ и 2-хлорпропионовой к-ты. При р-ции IV с тиоуксусной к-той (V) и 2-тиопропионовой к-той (VI). в присутствии горячей 6 н.HCl получены $COOHCH_2SCH_2CH_2COOH$ (VII) и III соответственно наряду с $(CH_3)_2S$. Те же VII и III выделены при кипячении метилакрилата с V и VI в присутствии 6 н. HCl. Эти р-ции подтверждают предложенную схему, однако остается открытым вопрос об участии в схеме акриловой к-ты или иона $^+CH_2CH_2COOH$. 2-тиопропионоьая к-та, метилтиоуксусная, этилтиоуксусная к-ты и 1,1-диметил-2-метилтиопропионовая к-та не гидролизуются горячей 6 н. HCl (к-той) Р. С.

9693. Исследование реакции изомеризации изопропилциклогексана под действием хлористого алюминия. Мехтиев С. Д., Изв. АН АзССР, 1954, № 8, 31—41

Изучалась р-ция изомеризации изопропилциклогексана (I) под действием $AlCl_3$ при 85° в смеси с C_6H_6 при молярном соотношении 1 : 4 или в его отсутствие. Выход продуктов р-ции в отсутствие C_6H_6 составляет свыше 96%; в них содержится 67,5 вес. % *симм*-триметилциклогексана (II) и 25 вес.% смеси тетраметилциклопентана (III) и 1,1,3-триметилциклогексана (IV). Отмечено, что полученный состав соответствует равновесному, причем III и IV являются промежуточными продуктами перехода I в II. Р-ция в присутствии C_6H_6 не приводит к получению его алкилзамещ., чем, по мнению автора, опровергается механизм изомеризации, предложенный ранее (Grignard V., Strofford R., Compt. rend., 1924, **178**, 2149; Pines H., Jpatieff V. N., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 1076). Автор полагает, что изомеризующее действие $AlCl_3$ на алкилзамещ. цикланы сводится к внутримолекулярной перегруппировке, сопровождающейся расширением и сужением цикла до образования термодинамически наиболее устойчивых изомерных форм углеводородов. М. Б.

9694. Образование гидронафталинов из циклопентановых циклов под каталитическим действием кислот. Конн, Шнейдер (Formation of hydronaphthalenes from cyclopentyl rings in acid-catalyzed reactions. Conn W. K., Schneider A.), J. Amer., Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4578—4580 (англ.)

Рассмотрены механизм образования диметилдекагидронафталинов (I) при обработке метилциклопентана (II) *трет*-бутилхлоридом и $AlCl_3$ и механизм димеризации циклопентена (III) в октагидронафталины (IV) над

$$(CH_3)_3CCl \xrightleftharpoons{AlCl_3} (CH_3)_3C^+ \xrightleftharpoons[+(CH_3)_3CH]{+II} \ldots$$

V

SiO_2 — Al_2O_3. Предложена схема р-ции, идущей с образованием нафтеновых карбониевых ионов. Аналогичными превращениями карбониевого иона (V) объясняют образование других изомеров I. По тому же механизму происходит превращение III в IV. К смеси 3,57 моля II и 0,22 моля безводн. $AlCl_3$ добавили (1 час, ~20°) 0,76 моля *трет*-бутилхлорида. Получено 0,62 моля изобутана, 2,30 моля смеси исходного II и циклогексана и 34,4 г фракции I с т. кип. 214—219° и n_D^{25} 1,4642—1,4668. При дегидрировании I (Pt/C, 350°) выделялось теоретич. кол-во H_2. Из дегидрированного продукта выделен 2,6-диметилнафталин. Пропусканием 100 г III над 45 мл активированного (продуванием N_2 при 400°) алюмосиликатного катализатора полимеризации (2 часа, 200°) получено 79 г III и 8 г остатка, содержащего IV (доказано дегидрогенизацией до нафталина). Е. З.

9695. Механизм синтеза углеводородов методом Фишера — Тропша. Берак, Эльман (Mechanizm syntezy węglowodorow metodą Fischera — Tropscha. Berak Józef, Ellmann Roger), Wiadom. chem., 1955, **9**, № 3, 129—150 (польск.)

Обзор по вопросам механизма образования углеводородов из CO и H_2 (рассмотрены теории карбидная и хемосорбции, влияние катализатора, механизм образования углеводородных цепей). Библ. 41 назв. Т. А.

9696. Механизм реакции диенового синтеза. Ириэ (ジエン合成の反應機構. 入江重央), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1953, **7**, № 10, 16—23 (япон.)

Обзор. Библ. 11 назв. М. В.

9697. Число окисления и степень окисления. Прево (Nombre d'oxydation et degré d'oxydation. Prévost Ch.), Bull. Union physiciens, 1954, **48**, № 415, 271—285 (франц.)

Вследствие неприменимости в органич. химии понятия степени окисления каждого атома органич. молекулы вводится понятие степени окисления молекулы. Даны правила определения этой величины для различных типов органич. соединений и рассмотрена возможность применения ее при решении ряда вопросов органич. химии. Д. К.

9698. Попытка применения системы ортогональных координат для систематики органических соединений и использование ее на практике. Юркевич (Próba ujęcia systematyki związków organicznych w układzie współrzędnych ortogonalnych i jej zastoso-

wania w praktyce. J u r k i e w i c z J a n), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 325—342 (польск.)

Предложено систематизировать органич. соединения на основе графич. изображения элементарного состава в-в, выраженного в атомных процентах. Бинарным соединениям H с O и C с O отвечают точки на катетах прямоугольного треугольника, служащих осями (H + O = 100%; O + C = 100%), а соединениям C и H точки на его гипотенузе (C + H = 100%). Соединениям, состоящим из трех и более элементов отвечают точки на дополнительных осях в поле треугольника. В-ва, составляющие гомологич. ряд, располагаются как правило по одной прямой. Рассмотрены примеры изображения в указанной системе насыщ. спиртов, фенолов, к-т, оксикислот, производных углеводородов и в-в, состоящих из многих элементов. Т. А.

9699 К. **Органическая химия. Т. 3. К а р р е р.** Перев. с нем. (Chemia organiczna. T. 3. K a r r e r P a u l. Przekł. z niemieck. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techniczae, 1955, 244 s., 25 zł.) (польск.)

9700 К. **Введение в теоретическую органическую химию. Х е р м а н с.** Перев. с голл. (Introduction to theoretical organic chemistry. H e r m a n s P. Transl. from the dutch. Amsterdam, Elsevier Publ. Co., London, Cleaver-Hume P., 1954, xii + 507 p., 38 s. 6 d.) (англ.)

9701 К. **Теория нитрования. У р б а н с к и й** (Teoria nitrowania. U r b a ń s k i T a d e u s z. Warszawa, Panstw. Wydawn. Nauk, 1955, 129 s., il., 18,50 zł.) (польск.)

См. также: Строение органич. соед. 9018, 9019, 9053, 9054, 9068—9071, 9083, 9084, 9089, 9090, 9106, 9756, 9766, 9773, 9822, 9889, 9898, 9944. Реакционная способность 9032, 9037, 9055, 9086, 9479, 9480, 9483, 9741, 9777, 9786, 9888. Механизмы и кинетика р-ций 9349, 9351, 9354, 9355, 9361, 9363—9370, 9407, 9703, 9731, 9740, 9752, 9807, 9818, 9848, 10001, 10002, 10005, 10006, 10011. Др. вопр. 10003

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

9702. **Об «индивидуальных» соединениях Гриньяра. Д р а х о в ц а л ь, К ё н и г, П ё л л ь** (Über «individuelle» Grignard-Verbindungen. D r a h o w z a l F., K ö n i g H., P ö l l H.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 419—425 (нем.)

Установлено, что при получении магнийгалоидалкилов (МГА) по В. В. Челинцеву (превращение бромида и хлорида активировалось $AlCl_3$) возникающая в качестве побочного продукта смесь углеводородов образуется вследствие восстановления алкилгалогенида в алкан, а МГА превращается в алкилен и MgX_2. При взаимодействии Mg с *н*-бутилгалогенидами (БГ) в присутствии 10%-ного р-ра $AlCl_3$ в тетрагидрофуране (I) с увеличением продолжительности р-ции возрастает абс. выход бутилмагнийгалогенида (БМГ), хотя относительный выход, считая на превращенный БГ, снижается. Авторы объясняют это взаимодействием БМГ с БГ по типу комплексообразования МГА с карбонильными соединениями. Из трех возможных р-ций:

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 - X \ldots MgCH_2CH_3 \\ \vdots \qquad\qquad \diagdown \\ CH_3CH_2 - Mg(X) \ldots X \end{matrix} \longrightarrow C_4H_{10} + C_2H_5MgX + MgX_2 \qquad (1)$$

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 - X \\ \vdots \qquad \diagdown \\ H-CH_2-CH_2-MgX \end{matrix} \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + MgX_2 \qquad (2)$$

$$\begin{matrix} H - CH_2 - CH_2 - X \\ \diagdown \qquad \diagup \\ CH_3 - CH_2 - MgX \end{matrix} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 + MgX_2 \qquad (3)$$

р-ция (3) исключается, так как при взаимодействии фенилмагнийхлорида (II) с бутилбромидом (III) образуются равные кол-ва бутана и бутилена. Дифенил образуется в незначительных кол-вах. Отношения скоростей р-ций (1) и (2) при превращении *н*-C_4H_9J, III и *н*-C_4H_9Cl равны соответственно 1 : 12, 1 : 3,5 и 1 : 0,5. Состав газа, образующегося при получении C_2H_5MgJ (IV) без добавки $AlCl_3$: 48% C_2H_6, 48% C_2H_4 и 4% C_4H_{10}. Выходы IV одинаковые (40—43%) при проведении р-ции на воздухе и в N_2; без размешивания выход IV снижается. При высокой конц-ии БГ выход БМГ снижается в случае бромида, но не хлорида. Оптимальный выход БМГ 41%. При получении МГА в присутствии $AlCl_3$ замена C_6H_6 на гептан увеличивает продолжительность р-ции в 4—5 раз. Толуол как р-ритель вызывает р-цию Фриделя — Крафтса. Эта р-ция идет также, если вводимый $AlCl_3$ растворен в эфирах. МГА получаются при введении р-ра $AlCl_3$ в электродонорном р-рителе. К смеси 0,25 *г-атома* Mg, 0,25 моля C_6H_5Cl, 0,01 моля C_6H_5Br и 1 *мл* 10%-ного р-ра $AlCl_3$ в I добавлено после начала р-ции 0,75 моля C_6H_5Cl. После 6 час. кипения 78% Mg перешли в II; 10% Mg пошло на образование дифенила. Полученная масса обрабатывалась в кипящем C_6H_6 0,25 моля III; выход бутилбензола 32%, т. кип. 59—62°/11 *мм*. Р. Ц.

9703. **Получение чистых углеводородов гидрированием на дисульфиде вольфрама. I. Гидрирование спиртов, кетонов, эфиров и ангидридов кислот. Л а н д а, М о с т е ц к и й** (Preparation of pure hydrocarbons by hydrogenation on tungsten disulphide. I. Hydrogenation of alcohols, ketones, esters and acid anhydrides. L a n d a S., M o s t e c k y J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 2, 430—436 (англ.; резюме русс.) См. РЖХим, 1955, 45783.

9704. **Синтезы бромпропанола с алюмогидридом лития. К а к э м и, К у с у д а, М о р и и** ($LiAlH_4$ を用いた Brompropanol 類の合成. 掛見喜一郎, 楠田冬樹, 森井子平), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 1, 109—110 (япон.; резюме англ.)

Для получения изомерных бромпропанолов использован $LiAlH_4$. Из бромацетона получен 1-бромпропанол-2, выход 48%, из $CH_3CHBrCHO$ и $CH_3CHBrCOBr$ получен 2-бромпропанол-1, выходы 60 и 73% соответственно, а восстановлением малонового эфира синтезирован триметиленгликоль— исходное в-во для получения 3-бромпропанола-1, выход 37%. Д. К.

9705. **Димеризации изопрена. Н а з а р о в И. Н., К у з н е ц о в а А. И., К у з н е ц о в Н. В.,** Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 2, 307—320

При изучении термич. димеризации изопрена (I) при 100—300° установлено образование всех шести возможных его димеров (II—VII).

II R = R′ = H; R″ = = CH=CH$_2$, R‴ = CH$_3$; III R = CH=CH$_2$, R′ = = CH$_3$, R″ = R‴ = H; IV R = R′ = R″ = H, R‴ = C(CH$_3$)=CH$_2$; V R = R″ = R‴ = H, R′ = C(CH$_3$)=CH$_2$; VI R = CH$_3$, R′ = H; VII R = H, R′ = CH$_3$

II-V — CH$_3$, R, R′, R″, R‴ | VI, VII — CH$_3$, R, R′

С повышением т-ры от 100 до 300° содержание в продуктах р-ции смеси II и III, т. кип. 62—63°/26 *мм*, n_D^{20} 1,4654, увеличивается с 20 до 40%, а смеси IV и V, т. кип. 74°/26 *мм*, n_D^{20} 1,4735, уменьшается с 80

до 60%. При 100—150° основным продуктом р-ции является **V**, при 250—300° — **IV**. В смеси димеров **II** и **III** главным является **II**. Смесь **VI** и **VII**, т. кип. 81—83°/26 *мм*, n_D^{20} 1,4842, составляет 1,5—5%. Наличие и соотношение изомеров доказано путем точной разгонки, гидрирования, озонирования, дегидрирования с последующим окислением полученных углеводородов 20%-ной HNO_3 под давлением и выделением терефталевой и изофталевой к-т (через Ва-соли и диметиловые эфиры). При исследовании фракции, содержащей **II** и **III**, была дополнительно выделена тримеллитовая к-та. При озонировании 8 *г* смеси **II** и **III** (полученной при 250°) в 55 *мл* 90%-ной CH_3COOH, при 0° 6%-ным озоном в течение 20 час. и последующем нагревании с 36 *мл* 77%-ной надуксусной к-ты (20 час. при 50—60°, 1 час на кипящей бане) получено 11,1 *г* смеси кетокислот $CH_3COCH_2CH_2C(CH_3)(COOH)CH_2COOH$ и $CH_3COCH_2C(COOH)(CH_3)CH_2CH_2COOH$. 0,5 *г* этой смеси к-т при р-ции с 2 *мл* 76%-ной надуксусной к-ты (100°, 5 час.) дали 0,4 *г* 2-метил-2-карбоксиадипиновой к-ты, т. пл. 126—127°. Из 42 *г* смеси **IV** и **V** и 10 *мл* 36%-ной HCl (к-ты) (перемешивание 17 час. при 30—35°) получено 7 *г* дихлоргидрата дипентена, т. пл. 49—50°, и 10 *г* жидкого дихлорида, т. кип. 110—112°/14 *мм*, n_D^{20} 1,4850, а из смеси **IV** и **V** при бромировании в CH_3COOH — тетрабромид дипентена, выход 20%, т. пл. 222—224°. Т. Н.

9706. О продуктах реакции между ацетиленом, окисью углерода и метанолом в присутствии кобальтовых катализаторов. Сообщение I. Пино, Мильерина, Пьетра (Sui prodotti della reazione fra acetilene, ossido di carbonio e metanolo in presenza di catalizzatori a base di cobalto. Nota I. Pino Piero, Miglierina Angelo, Pietra Ettore), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 3—4, 443—452 (итал.)

Проведено исследование продуктов р-ции между C_2H_2, CO и CH_3OH в присутствии катализатора $[Co(CO)_4]_2$ при т-ре 80—100° и 350 *ат*. В автоклав загружали 400 *г* CH_3OH, содержащего 5 *г* $[Co(CO)_4]_2$, вводили 14 *л* C_2H_2 и затем CO до давл. 250 *ат* и нагревали (8 час.) при 95°. Указанные операции повторяли без разгрузки автоклава, пока общее кол-во введенного C_2H_2 не достигало 142,5 *л*. Образовавшуюся жидкость (966 *г*) фракционировали в вакууме (начало кип. 43°/750 *мм*, конец кип. 180°/5 *мм*). Из продуктов р-ции выделены (в мол.% на прореагировавший C_2H_2) метиловые эфиры к-т: акриловой (**I**) 3—20, янтарной (**II**) 10—30, фумаровой (**III**) 0,5—6, этантрикарбоновой (**IV**) 2—5, *транс-транс*-муконовой, следы, бутен-2-дикарбоновой-1,4, кетоны и сложные кетоэфиры 10—26. Повышение т-ры от 80 до 120° увеличивает выход **I** и **III** и снижает выход **II**. Кол-во неперегоняющихся компонентов в продуктах р-ции увеличивается при понижении парц. давления CO. Предполагается, что первичный продукт р-ции **I**, присоединяя CO и CH_3OH, образует **II**, дегидрирующийся в **III**. Последний реагирует далее с CO и CH_3OH с образованием триметилового эфира **IV**. В. Щ.

9707. О продуктах реакции между ацетиленом, окисью углерода и метанолом в присутствии кобальтовых катализаторов. Сообщение II. Пино, Пьетра, Монделло (Sui prodotti della reazione fra acetilene, ossido di carbonio e metanolo in presenza di catalizzatori al cobalto. Nota II. Pino Piero, Pietra Ettore, Mondello Bruno), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 3—4, 453—462 (итал.)

Из продуктов р-ции между C_2H_2, CO и CH_3OH в присутствии $[CO(CO)_4]_2$ путем фракционированной разгонки выделены (в мол.% на прореагировавший C_2H_2) циклопентанон — следы, Δ^1-циклопентенон — 2-10, метиловые эфиры к-т; β-пропионилпропионовой — 1, γ-кетопимелиновой — 7-15, сложные эфиры моно,- ди- и трикарбоновых к-т — 16,5-62. Предполагается, что р-ция протекает с образованием промежуточных продуктов — дивинилкетона и метилового эфира акрилоилакриловой к-ты. В. Щ.

9708. Исследования в области ацетилена. XI. Действие четырехокиси азота на ацетиленовые соединения. Шлубах, Ротт (Untersuchungen über Acetylene. XI. Die Einwirkung von Distickstofftetroxyd auf Acetylenverbindungen. Schlubach Hans Heinrich von, Rott Walter), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 1, 59—66 (нем.)

Действие N_2O_4 (**I**) на ацетиленовые соединения имеет более сложный характер, чем в случае этиленовых соединений. Обычные примеси **I** — N_2O_3, HNO_3 — приводят к образованию неустойчивых продуктов. Разработан способ очистки **I** с получением его со степенью чистоты 99,5%. В 2-*л* колбу с капельной воронкой, трубкой для ввода газа и колонкой, помещают 1000 *г* $NaNO_2$, добавляют по каплям 2000 *г* HNO_3 (*d* 1,52), пропуская кислород. Выделяющийся **I** сушат P_2O_5 на стеклянной вате и конденсируют при —10°. Успешное проведение настоящей р-ции достигается сохранением высокой конц-ии **I** в ходе р-ции путем постепенного добавления ацетиленового соединения в р-р **I** и пропускании кислорода. Тройная связь оказывается менее реакционноспособной по отношению к **I**, чем двойная связь. В р-р 371 *г* **I** в 500 *мл* эфира пропускают 120 *г* пропина, свободного от ацетилена. Пропин возвращают до полного поглощения. После 8-часового стояния (0°) по отгонке эфира в вакууме продукт разлагается со взрывом. При проведении р-ции в токе O_2 и хроматографировании продукта в бензольном р-ре над Al_2O_3 выделено небольшое кол-во крайне нестойкого продукта, соответствующего по содержанию азота динитропропену. При 20° р-ция протекает очень энергично с образованием CH_3COOH (выход 80%). Р-р 108 *г* диметилацетилена в 500 *мл* эфира добавляют медленно при 0° в р-р 275 *г* **I** в 1000 *г* эфира, оставляют смесь на 6 час. (0°), 12 час. при 20° с хорошим обратным холодильником, кипятят 1 час, удаляют эфир и избыток **I** при 40°, по добавлении 2 объемов CH_3OH 2,3-динитробутен (**II**) (вероятно, *транс*) кристаллизуется при —80°, выход 35%, т. кип. 96—98°/1 *мм*, т. пл. 28°, сублимируется при 20°/10^{-4} *мм*. 2 *г* **II** в 1000 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют до 2,3-диаминобутана; дихлоргидрат, т. пл. 238—240°; дипикрат, т. пл. 235°, дибензоильное производное, т. пл. 285—288°. При восстановлении 10 *г* **II** в 100 *мл* CH_3COOH 140 *г* $ZnCl_2$ в 60 *мл* конц. HCl получают 0,21 *г* диоксима диацетила, т. пл. 230° (из CH_3OH). При р-ции **I** в CH_2Cl_2 с диацетиленом при —20° получают только щавелевую к-ту, выход 70%. Р-р 100 *г* дифенилдиацетилена в 500 *мл* эфира добавляют в р-р 200 *г* **I**, свободного от O_2, при —25° и —20°, оставляют при —20° 3 часа, при —10° 4 часа, при —5° 8 час., фильтруют, отгоняют эфир при 0°, концентрируют далее при 0°/0,1 *мм*, после чего кристаллизуют при —80° из CH_3OH, получают 34% 1,4-динитро-1,4-дифенилбутатриена-1,2,3 (**III**), т. пл. 112—114° (из лед. CH_3COOH). Проведение р-ции выше 0° приводит к образованию 4-нитробензойной к-ты. При окислении **III** перманганатом или хромовой к-той образуется 45% или соответственно 41% C_6H_5COOH. Приведены кривые ИК-спектров **II** и **III**. Сообщение X см. РЖХим, 1956, 3756. Н. Г.

9709. Действие муравьиной кислоты на ацетиленовые углеводороды и спирты. Жадо, Дуайен (Action de l'acide formique sur les hydrocarbures et les alcools

acétyléniques. Jadot J., Doyen N.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1955, **24**, № 1, 2—13 (франц.)

Установлено, что HCOOH (I) при нагревании вызывает распад вторичных ацетиленовых спиртов и последующую самоконденсацию образующихся альдегидов, чем доказана неприменимость механизма изомеризации Руппе, допускающего дегидратацию ацетиленовых спиртов до винилацетиленового углеводорода с последующим его гидратированием в кетон. Ацетиленовые углеводороды в этих условиях гидратируются. При кипячении 10 *г* этилэтинилкарбинола и 70 *г* 85%-ной I (1 час) образуется α-метил-β-этилакролеин (2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 158—159°), который получают и при кипячении пропионового альдегида с 85%-ной I. Аналогично из 20 *г* пропилэтинилкарбинола (II) (кипячение с 50 *мл* 99%-ной I) образуется 1 *г* α-этил-β-пропилакролеина (III), т. кип. 173—176°; ДФГ, т. пл. 124—125°, и 0,5 *г* масляного альдегида, который при кипячении с I также дает III. Из 10 *г* ацетата II (IV) в тех же условиях образуется 1 *г* II и гексанол-3-он-2, т. кип. 163—165°; ДФГ, т. пл. 243—245°; динитробензоильное производное, т. пл. 90—91°. Из 4 *г* фенилацетилена (кипячение 0,5 часа) и 30 *г* 85%-ной I получают 3,5 *г* ацетофенона. Аналогичным путем из 3 *г* гексина и 20 *г* 99%-ной I получают 2 *г* гексанона-2, т. кип. 125—130°; ДФГ, т. пл. 105—106°. II не дегидратируется при помощи P_2O_5 и $KHSO_4$, ацетилируется уксусным ангидридом с образованием IV, т. кип. 155°/760 *мм*, 65°/22 *мм*. При кипячении 17 *г* II (130—140°, 2 часа) и 18 *г* безводн. щавелевой к-ты образуется 5 *г* нейтр. сложного эфира II, т. кип. 117—120°/1 *мм*. При нагревании (20 час., в токе N_2) смеси 7 *г* IV, 5,5 *г* дипропиламина и 2 *г* триоксиметилена в 30 *мл* диоксана получают (через хлоргидрат) 10 *г* 1-дипропиламино-4-ацетоксигептина-2, выход 80%, т. кип. 101—103°/0,1 *мм*. Т. Н.

9710. **Каталитический синтез кетонов. IV. Синтез метилпропил-, метилизобутил-, диизопропил- и изопропилбутилкетонов. Яковлев И. П.**, Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 2, 270—275

В продолжение исследований каталитич. синтеза кетонов из спиртов и к-т или их производных проведена конденсация над хромомарганцевым катализатором CH_3COOH (I) с *изо*-C_3H_7OH (II) и $(CH_3)_2CHCH_2OH$ (III). Согласно предложенной ранее схеме (см. предыдущие сообщения РЖХим, 1954, 34056; 1955, 11578 и 3135) при пропускании смеси I и II (3 : 1) над контактом со скоростью 40 *мл / час* при 400° в присутствии H_2 были выделены метилпропил- и метилизопропилкетоны с выходами 1,3% и 8,2% соответственно. В отсутствие H_2 выделен метилпропенилкетон, выход 3,9 *г*, т. кип. 122—124°, n_D^{19} 1,4342, d_4^{19} 0,8629; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205—208°. Из I и III (3 : 1) в аналогичных условиях (скорость 15 *мл / час*, т-ра 450°) в токе H_2 (100 *мл / мин*) получены с незначительным выходом метилизопропилкетон и метилизобутилкетон (IV). Образование IV объясняется схемой: $I + III \xrightarrow{-H_2O} CH_3COC(CH_3)_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_3COC(CH_3)_2CHO \xrightarrow{-CO} IV$. При р-ции I с III с незначительным выходом были получены также диизопропил —, изопропилизобутил- и изопропил-*трет*-бутилкетоны, образование которых приписывается дегидрированию III и вторичным превращениям получившегося изомасляного альдегида по общей схеме каталитич. кетонизации или по приведенной выше схеме синтеза IV. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 31535. Р. С.

9711. **Реакции кетена. VI. О взаимодействии кетена с галоидопроизводными серы. Шорм, Смрт, Беранек** (Reakce ketenu VI. O reakci ketenu s halogenderiváty síry. Šorm F., Smrt, Beránek J.), Chem. Listy, 1955, **49**, № 4, 573—574 (чеш.)

Исследуются р-ции кетена (I) с в-вами, содержащими реакционноспособный галоген. I реагирует с тионилхлоридом в жидком SO_2 с образованием соединения, которое обрабатывают CH_3OH и после отгонки р-рителя выделяют в виде диметилового эфира сульфинилдиуксусной к-ты, выход 47%, т. кип. 92° / 0,1 *мм*, n_D^{20} 1,4875. Выход продукта р-ции, проведенной в $CHCl_3$ при —60°, снижается до 28%. I добавляют к р-ру S_2Cl_2 в $CHCl_3$ при —70°, смесь нагревают до кипения с CH_3OH и после отгонки р-рителя выделяют диметиловый эфир дитиодигликолевой к-ты $C_6H_{10}O_4S_2$, выход 58%, т. кип. 103° / 1,2 *мм*, n_D^{20} 1,5168. SCl_2 образует в этих же условиях только полимеры. Этилат S-этилмеркаптоуксусной к-ты (т. кип. 73° / 10 *мм*) был приготовлен из этилсульфенилхлорида и I в среде жидкого SO_2 после обработки этанолом, выход 58%. SO_2Cl_2 образует с I после р-ции со спиртом эфир хлоруксусной к-ты. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 48836. Б. Б.

9712. **Восстановление окиси мезитила. *цис-транс*-Изомерия 1, 3, 3, 4, 4-пентаметил-2-ацетилпентанола-1. Колобельский, Виман** (Réduction de l'oxyde de mésityle. Isomérie *cis-trans* du pentaméthyl-1,3,3,4,4 acétyl-2 cyclopentanol-1. Kolobielski Marian, Wiemann Joseph), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 9, 1039—1041 (франц.)

Показано, что в 1, 3, 3, 4,4-пентаметил-2-ацетилциклопентаноле (I) (т. пл. 52°, т. кип. 130—132° / 15 *мм*, дипольный момент 3,1 *D*, УФ-спектр, $\lambda_{макс}$ 289 *мμ*, ε 30,7 (в сп.), спектр комб. расс. 1700 $см^{-1}$ (CO), ИК-спектр 1692 $см^{-1}$ (CO), 3522 $см^{-1}$ (OH)), образующемся при восстановлении окиси мезитила (ср. РЖХим, 1954, 32334) группы OH и $COCH_3$ находятся в *транс*-положении. При действии HCN на I с последующим щел. гидролизом образуется лактам (II), т. пл. 203; хлоргидрат, т. пл. 152°, в ИК-спектре полосы 1689 (CO), 3100 (OH) и 3300 $см^{-1}$ (NH). При обработке разб. к-той II превращается в лактон (III), т. пл. 172—173°, в спектре комб. расс. полоса при 1775 $см^{-1}$. Цикл в III раскрывается при нагревании со щелочью с образованием соответствующей соли к-ты. Восстановление III при помощи $LiAlH_4$ ведет к триолу $C_{13}H_{26}O_3$, т. пл. 121—122°, который при окислении HJO_4 превращается в *цис*-I (т. кип. 46°, т. кип. 115—116° / 14 *мм*, дипольный момент 3,9 *D*, УФ-спектр, $\lambda_{макс}$ 285 *мμ*, ε 35 (в сп.); $\lambda_{макс}$ 291 *мμ*, ε 28 (в диоксане), спектр комб. расс. 1679 $см^{-1}$ (CO); ИК-спектр 1682 $см^{-1}$ (CO), 3416 $см^{-1}$ (OH)). При восстановлении *цис*- и *транс*-I при помощи $LiAlH_4$ образуются различающиеся между собой гликоли с т-рой плавления соответственно 63—64° и 89—90°; полугидрат гликоля из *цис*-I, т. пл. 58°. Я. К.

II X = NH
III X = O

9713. **Исследование магнийорганических виниловых соединений. VII. Получение α, β-этиленовых альдегидов. Норман** (Recherches sur les magnésiens vinyliques. VII. Synthèse d'aldéhydes α-β-éthyléniques. Normant Henri), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 13, 1435—1437 (франц.)

При р-ции *втор*-винилмагнийорганич. соединений с $HC(OC_2H_5)_3$ получают с выходом до 50% ацетали α-замещ. акролеинов $CH_2 = CR(OC_2H_5)_2$ (I), дающие в сернокислой среде 2,4-динитрофенилгидразоны соответствующих альдегидов. Получены следующие I (указаны R, т. кип. в °C / *мм*, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C): C_5H_{11}, 93 / 13, n_D^{23} 1,4272, d^{23} 0,846.

125—126; C_6H_{11}, 121 / 13, n_D^{22} 1,5027, d^{23} 0,979, 264—265; C_6H_5, 127 / 13, d_D^{20} 1,4902, d^{20} 0,959. При взаимодействии винилмагнийорганических соединений с этоксикетонами $C_2H_5OCH_2COR'$ (II), синтезируемыми по схеме: $C_2H_5OCH_2Cl \xrightarrow{CH_2(CN)_2} C_2H_5OCH_2CN \xrightarrow{R'MgX} C_2H_5OCH_2COR'$, с последующим гидролизом муравьиной к-той образующихся этиленов $RCH{=}CH{-}COHR'CH_2OC_2H_5$ (III), получаются α-этиленовые альдегиды $RCH_2CH = CR'CHO$ (IV). При этом сначала, вероятно, образуются β-этиленовые альдегиды, которые затем изомеризуются в IV. Получены III (указаны R, R', выход в %, т. кип. в °C / *мм*): H, C_7H_{15}, 61, 131 / 16, n_D^{23} 1,4306, d^{23} 0,875; CH_3, CH_3, 43, 59—60 / 13, n_D^{19} 1,4370, d^{19} 0,896; CH_3, C_4H_9, 50, 100—102 / 15; CH_3, C_7H_{15}, 85, 93—95 / 0,5 и IV (указаны R, R', т. кип. в °C / *мм*, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C): H, C_7H_{15} (напоминает по запаху лимон) 116—117 / 18, n_D^{18} 1,4530, d^{18} 0,845, 115; CH_3, CH_3, 38—39 / 18, n_D^{21} 1,4491, d^{21} 0,855, 162; CH_3, C_4H_9, 82—84 / 18, n_D^{22} 1,4506, d^{22} 0,850, 155—156; CH_3, C_7H_{15} (напоминает по запаху лилию), 128—130 / 18, n_D^{21} 1,4495, d^{21} 0,843. Синтезированы II: $R'=C_4H_9$, т. кип. 75°/17 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 82—83°; $R' = C_7H_{15}$, т. кип. 119—120° / 14 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 57°. При р-ции $CH_3CH = CHMgBr$ и CH_3COCH_2Cl получают хлоргидрин гликоля $CH_3CH = CHC(OH)CH_3CH_2Cl$, выход 40%, т. кип. 58—59° / 14,5 *мм*, n_D^{21} 1,4673, d^{21} 1,030, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 161—162°, идентичен 2,4-динитрофенилгидразону, полученному из IV ($R = R' = CH_3$). Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 54978. Т. Н.

9714. Получение симметричных ε-дикетонов. Татибуэ, Фреон (Préparation des ε-dicétones symétriques. Tatibouët Frank, Freon Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 11, 1231—1232 (франц.)

Действием соответствующих Cd-органич. соединений на дихлорангидрид адипиновой к-ты (I) получены (перечисляются дикетон, выход в %, т. пл. в °C, диоксим, т. пл. в °C, дисемикарбазон, т. пл. в °C): декандион-3,8, 80, 62 (из 50%-ного сп.), 96, 206; тетрадекандион-5,10, 65—70, 63 (из абс. сп.), 115, 176; 1,6-дифенилгександион-1,6, 75, 112 (из 95%-ного сп.), 230, 218; 1,10-дифенилдекандион-3,8, 50—55, 48 (из петр. эф.), 168, 170. К приготовленному обычным образом Mg-органич. соединению прибавляют 10%-ный избыток высушенного в сушильном шкафу $CdCl_2$, кипятят 2—3 часа до исчезновения синей окраски с кетоном Михлера, прибавляют эфир. р-р почти теоретич. кол-ва I, кипятят 3 часа, подкисляют 10%-ной H_2SO_4, декантируют, промывают р-ром $NaHCO_3$, эфир испаряют и оставшийся дикетон очищают перекристаллизацией. Л. К.

9715. Общий метод синтеза оптически активных β-оксикислот. Серк-Хансен, Стенхаген (A general method for the synthesis of optically active β-hydroxy acids. Serck-Hanssen Klaus, Stenhagen Einar), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 5, 866 (англ.)

Предлагается метод получения оптически активных β-оксикислот. При действии CH_3OH на ангидрид β-ацетоксиглутаровой к-ты образуется рацемат монометилового эфира β-ацетоксиглутаровой к-ты (I), т. кип. 150° / 0,5 (разл.), n_D^{22} 1,4470, d_4^{22} 1,234. Оптически чистые антиподы I (жидкости, $[\alpha]_D^{25} \pm 6{,}1°$ ($CHCl_3$, *c* 20, *l* 1)) получены с ~30%-ным выходом при дробной кристаллизации цинхонидиновой и стрихниновой солей из этилацетата и смеси хлороформа и эфира, соответств. Электролиз правовращающего антипода I с пропионовой к-той привел (через ацетилированный метиловый эфир) к β-оксигексановой к-те (II), т. пл. 42°, $[\alpha]_D^{22} - 28°$ ($CHCl_3$, *c* 2, *l* 1). Так как II имеет *D*-конфигурацию (Lemieux R. U., Giguere, J., Canad. J. Chem., 1951, **29**, 678), то правовращающий антипод является (+)-метиловым эфиром 3*D*-ацетокси-4-карбоксибутановой к-ты (III). Конфигурация левовращающегося антипода I доказана электролизом его с *н*-гептановой к-той. При этом получена 3*L*-оксидекановая к-та (IV), т. пл. 48,4°, $[\alpha]_D^{22} + 20°$ ($CHCl_3$, *c* 2,5, *l* 1) и —3° (сп., *c* 2,5, *l* 1); следовательно, антипод IV, выделенный из естественных продуктов, имеет D-конфигурацию. На основании вышеизложенного весьма вероятно, что оптически чистая β-оксинонановая к-та, $[\alpha]_D + 2°26'$ (сп.), полученная при расщеплении рицинолевой к-ты (V) (Haller A., Brochet A., Compt. rend., 1910, **150**, 496) имеет D-конфигурацию. Таким образом, V является 12D-окси-*цис*-9-октадеценовой к-той. Оптически активные антиподы I могут употребляться в качестве исходных материалов для синтеза оптически активных оксисоединений типа $RCH_2CHOHCH_2R'$. Р. С.

9716. Образование лактонов при декарбоксилировании пропаргилзамещенных малоновых кислот. Шульте, Рейсс (Lacton-Bildung durch Decarboxylierung propargyl-substituierter Malonsäuren. Schulte Karl Ernst, Reiss Kurt Philipp), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 17—18, 516—517 (нем.)

Найдено, что при декарбоксилировании монопропаргил-(I) и дипропаргил-(II) малоновых к-т наряду с пропаргил-(III) и дипропаргил-(IV) уксусными к-тами образуются лактоны (ср. РЖХим, 1955, 45802). Медленное нагревание I при 160—180° в токе N_2 приводит с колич. выходом к III. В тех же условиях при 250° получают (V), выход 72%, т. пл. 99,5—100°. Соответственно из II в первом случае получают IV, т. кип. 125—127°/11 *мм*, т. пл. 47°; при 210° получают (VI), т. кип. 86—91°/7 *мм*, n_D^{25} 1,4762. В присутствии солей Zn декарбоксилирование II протекает взрывообразно. При осторожном проведении р-ции получают 30% VI и ~30% VII, т. кип. 135—139°/7 *мм*, т. пл. 108—109° (из сп.). Л. К.

V R=H
VI R=$CH_2C{\equiv}CH$
VII

9717. Противосудорожные средства. Исследование некоторых диамидов альфа, альфа-дизамещенных малоновых кислот. Шварц, Дёрге (Anticonvulsants. A study of some alpha, alpha-disubstituted malondiamides. Schwartz Herbert F., Doerge Robert F), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 2, 80—82 (англ.)

Синтезирован ряд диамидов дизамещ. малоновых к-т для испытания их в качестве противосудорожных средств. Конденсация $NCCH_2CONH_2$ с CH_3CHO (с последующим восстановлением) приводит к этилцианоацетамиду (I); лучшие результаты получены при применении 1 моля $NCCH_2CONH_2$ и 2 молей CH_3CHO. Превращение I в дизамещ. цианоацетамиды $C_2H_5CR(CN)CONH_2$ (II) проводилось по ранее описанному методу (Doerge R. F., Wilson C. O., J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1951, **40**, 407) за исключением порядка введения алкильных заместителей. II при обработке конц. H_2SO_4 дают соответствующие диамиды дизамещ. малоновых к-т $C_2H_5CR(CONH_2)_2$ (III). К смеси

37,8 *г* $NCCH_2CONH_2$, 285 *мл* воды и 0,9 *г* 10%-ного Pd/C при 4° и встряхивании прибавляют 40,5 *г* CH_3CHO, добавляют 1,5 *мл* 10%-ного р-ра пиперидина в лед. CH_3COOH и гидрируют 8—12 час. при давлении 1—2 *ат*, получают I, выход 36—46%, т. пл. 113—114° (из воды). Еще некоторое кол-во нечистого I получают при концентрировании маточного р-ра. Из I получены следующие II (последовательно указаны: R, выход в %, т. пл. в С°): C_2H_5, 63, 121,5—122; *н*-C_3H_7, 88,2, 113,5—114,5; *изо*-C_3H_7, 62,3, 111—112; *н*-C_4H_9, 68,4, 105—105,5; *изо*-C_4H_9, 46,3, 103,5—104,5; *н*-C_5H_{11}, 44, 77—77,5; *изо*-C_5H_{11}, 77,9, 100—101; $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)$, 6,6, 113,5—114,5. Холодную конц. H_2SO_4 добавляют к II до образования прозрачного р-ра, смесь оставляют стоять на несколько дней при ~20°, выливают на лед, кристаллы перекристаллизовывают из воды, получают соответствующий III (исключая II, R = *изо*-C_3H_7 и II, $R = CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)$, в этих случаях соединение возвращалось неизмененным). Получены следующие III (последовательно указаны: R, выход в %, т. пл. в С°, максим. допустимая доза per os в *мг/кг* (кролики), активность против электрошока, вызванного током в 150 *ма* за 0,3 сек., активность против судорог, вызванных подкожным введением 70 *мг/кг* метразола (иначе, пентаметилентетразола): C_2H_5, колич., 218—219, > 1000, +, +; *н*-C_3H_7, колич., 195—196, 200, +, 0; *н*-C_4H_9, 77,2, 182—183, 200, 2+, 2+; *изо*-C_4H_9, 61,5, 211—212, 400, 0, 0; *н*-C_5H_{11}, 91, 176—177, 250, 4+, 0; *изо*-C_5H_{11}, 84, 191—192, > 1000, 0, 0. Ни одно из исследованных соединений не обнаружило активности против возбуждающего действия, вызванного подкожным введением 30 *мг/кг* сульфата эфедрина. Г. Ш.

9718. О реакции дихлорангидридов двухосновных кислот с алкенами в присутствии хлористого цинка. Мещеряков А. П., Петрова Л. В., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 253—255

Изучалась р-ция дихлорангидридов двухосновных кислот со смесью изомерных октенов, полученной дегидратацией 2-этилгексанола-1 и состоящей из 2-этилгексена-1 (I), 2-этилгексена-2 (II) и 3-метилгептена-2 (III). Показано, что в р-цию вступает главным образом III и р-ция протекает в две стадии с образованием сначала хлорангидрида хлоркетокислоты и затем дихлордикетона. При взаимодействии 135 *г* дихлорангидрида адипиновой к-ты с 166 *г* смеси I, II, III (18 час., 20°) в присутствии $ZnCl_2$ получены хлорангидрид хлоркетокислоты $CH_3(CH_2)_3CCl(CH_3)CH(CH_3)CO(CH_2)_4COCl$ (IV) и дихлордикетон $[CH_3(CH_2)_3C(CH_3)=C(CH_3)COCH_2CH_2]_2$ (V). Омылением IV и отщеплением HCl насыщ. р-ром K_2CO_3 получена K-соль, из которой действием 10%-ной H_2SO_4 выделена 7,8-диметилдодецен-7-он-6-овая к-та (VI), т. кип. 203—204,5°/10—15 *мм*, n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 0,9900; семикарбазон, т. пл. 148—149°. При окислении VI 1%-ным водн. $KMnO_4$ выделены: метил-*н*-бутилкетон, CH_3COOH и масляная к-та. Из V отщеплением HCl получен 5, 6, 13, 14-тетраметилоктадекадиен-5,13-дион-7,12 (VII), выход 4—5%, т. кип. 185—195°/10—12 *мм*, n_D^{20} 1,4824, d_4^{20} 0,9150; дисемикарбазон, т. пл. 170—171°. При окислении VII 1%-ным водн. $KMnO_4$ выделены метил-*н*-бутилкетон и адипиновая к-та. Аналогично, из дихлорангидрида себациновой к-ты и смеси I, II, III получена кетокислота состава $C_{18}H_{32}O_3$, выход 10%, т. кип. 236—238°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 0,9560, и дикетон состава $C_{26}H_{46}O_2$, выход 2%. Р. С.

9719. Приготовление лактона *dl*-аллоизолимонной кислоты. Сенир (The preparation of dl-alloisocitric lactone. Senear Allen E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2564—2565 (англ.)

10 *г* лактона *dl*-изолимонной к-ты растворяют в 20 *мл* пиридина и 10 *мл* воды, нагревают 3 часа при 140—150° в запаянной трубке, добавляют 100 *мл* спирта, оставляют стоять и вносят затравку; полученную монопиридиновую соль лактона *dl*-аллоизолимонной к-ты (I) очищают перекристаллизацией из 50 *мл* 95%-ного спирта (с норитом), выход 5,42 *г*, т. пл. 139—141,8°. Р-р I в 50 *мл* 1,5 н. NaOH выпаривают досуха в вакууме, добавляют 8 *мл* 12 н. HCl, выпаривают досуха, нагревают 1,5 часа при 100° в вакууме, извлекают горячим этилацетатом, обрабатывают норитом. Вытяжки выпаривают досуха в вакууме; выход лактона *dl*-аллоизолимонной к-ты (II) 2,52 *г*, т. пл. 157—158,5° (из этилацетата-петр. эф.). Из маточного р-ра получают 0,54 *г* II, т. пл. 155—158°. Из 200 *мг* II по известному методу (Pucher, Vickery, J. Biol. Chem., 1942, 145, 525) получают 292 *мг* *бис*-*п*-бромфенациловогo эфира лактона *dl*-аллоизолимонной к-ты, т. пл. 166,8—167,2° (из абс. сп.). Л. П.

9720. Хлорирование предельных нитрилов. Степанов Ф. Н., Широкова Н. И., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 5, 941—943

Разработан метод хлорирования предельных нитрилов, и на примере ацетонитрила (I) и пропионитрила (II) показано, что скорость хлорирования значительно возрастает при предварительном насыщении нитрила 0,1—0,2 моля HCl (газа). Авторы считают, что HCl, присоединясь к нитрилу, образует имидохлорид, который хлорируется значительно быстрее, чем исходный нитрил. 500 *мл* сухого I при 36° насыщают 50—60 *г* HCl (газа) и затем в течение 10—12 час. при 35—42° пропускают Cl_2 со скоростью 500—600 *мл/мин* до получения продукта с *d* 1,17, отгоняют азеотропную смесь I и трихлорацетонитрила (III), разлагают ее ледяной водой и перегонкой выделяют III, выход 550 *г*, т. кип. 84—86°. III идентифицирован в виде три-(трихлорметил)-триазина-1,2,3, т. пл. 93—95°. Аналогично хлорируют 30 *г* сухого II, насыщ. 30—40 *г* HCl (газа); перегонкой выделяют дихлорпропионитрил, выход 90%, т. кип. 103—105°. В. В.

9721. 3,4,5-трииодбензоилхлорид как реактив для идентификации меркаптанов. О'Донелли, Мариани, Даунинг (3,4,5-triiodobenzoyl chloride as a reagent for identifying mercaptans. O'Donnell David C, Mariani Henry A., Downing Denis J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3154 (англ.)

Описан метод идентификации меркаптанов путем перевода их в эфиры тиокислот следующим путем: к 1 *г* 3,4,5-трииодбензоилхлорида (I), полученного описанным способом (Klemme C., Hunter J., J. Organ. Chem., 1940, 5, 508), добавляют 1 *мл* меркаптана и слегка нагревают 10 мин. Вследствие низкой т-ры кипения CH_3SH и $(CH_3)_2CHSH$ обрабатывают следующим путем: 1 *г* I растворяют в 50 *мл* эфира, добавляют 1 *г* меркаптана и оставляют стоять 10 мин., затем 5 мин. нагревают, отгоняют эфир. Эфиры тиокислот с низким мол. весом кристаллизуют из 40 *мл* CH_3OH или спирта, тиокислот с высоким мол. весом из 20 *мл* бутанола и промывают эфиром. Получены следующие эфиры тиокислот общей ф-лы $3,4,5\text{-}J_3C_6H_2COSR$ (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, 43, 153,6—154,6°; *н*-C_3H_7, 37, 97,8—98,8; *изо*-C_3H_7, 28, 153,4—155; *н*-C_4H_9, 48, 90—91,4; *изо*-C_4H_9, 37, 89,8—90,8; *н*-C_5H_{11}, 34, 83,2—84,4; *н*-C_6H_{13}, 49, 64,3—65,2; *н*-C_7H_{15}, 41, 70—70,8; *н*-C_8H_{17}, 46, 67—68,2; *н*-C_9H_{19}, 64, 70—70,8; *н*-$C_{10}H_{21}$, 55, 76—77,2; *н*-$C_{11}H_{23}$, 63, 78,6—79,8; *н*-$C_{12}H_{25}$, 53, 78,4—78,8; *н*-$C_{14}H_{29}$, 39, 86,4—87,4; $C_{16}H_{33}$, 62, 91,0—91,8; *о*-тиокрезол, 30, 98,4—99,0; $C_6H_5CH_2$, 60, 116,2—117,0; β-фенилэтил, 63, 99,8—100,6; α-фенилпропил, 59, 133,4—134,2. Л. П.

9722. Дитиолы и их производные. Гроган, Райс, Рид (Dithiols and derivatives. Grogan Charles H., Rice Leonard M., Reid E. Emmet), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 1, 50—59 (англ.)

Щелочным гидролизом солей диизотиомочевины получен с хорошим выходом ряд дитиолов (ДТ) высокой чистоты. Из ДТ и хлористых диалкиламиноалкилов синтезированы некоторые *бис*-(диалкиламиноалкилтио)-алканы (АТА), их хлоргидраты и иодистые соли четвертичных оснований, многие из последних обладают курареподобной активностью. К р-ру 0,358 моля дихлоргидрата алкана, замещ. в α, ω-положениях изотиомочевиной, в 300 *мл* воды прибавляют р-р 2,15 моля KOH в 125 *мл* воды. Смесь нагревают (легкое кипение) до прекращения выделения NH_3 (4—7 час.), охлаждают льдом и прибавляют разбавленную (1 : 1) HCl (к-та) (25%-ный избыток) при энергичном перемешивании. При 15—20° добавляют NaCl до насыщения и трижды экстрагируют эфиром по 100 *мл*. Гидролиз, нейтр-цию и перегонку ведут в атмосфере N_2. Получены (перечисляются ДТ, выход в % и т. кип. в °С/*мм*): β-меркаптоэтанол (**I**), 78, 157—158,5/760; этандитиол-1,2 (**II**), 58,78—80/150; пропандитиол-1,3 (**III**), 62, 94—95/56; бутандитиол-1,4 (**IV**), 68, 110—112/50; пентандитиол-1,5 (**V**), 73, 137,5—138,5/75; гександитиол-1,6 (**VI**), 75, 140—140,5/44; нонандитиол-1,9 (**VII**), 87, 175—178/50; декандитиол-1,10 (**VIII**), 88, 207—209/57—58. Из ДТ синтезированы 2,4-динитрофенилпроизводные (А) $(NO_2)_2C_6H_3S-X-SC_6H_3(NO_2)_2$; 2,4-динитрофенилтиопроизводные (Б) $(NO_2)_2C_6H_3SS-X-SSC_6H_3(NO_2)_2$ и 2-нитрофенилтиопроизводные (В) $NO_2C_6H_4SS-X-SSC_6H_4NO_2$, где X — углеводородная цепь ДТ. А получают ранее описанным методом (Bost и др., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 4956) или титрованием р-ра 0,005 моля ДТ и 0,01 моля 2,4-динитрохлорбензола в 15—25 *мл* спирта 0,1 *М* спирт. р-ром KOH. Смесь разбавляют 10 объемами воды, кипятят и фильтруют горячей. Неочищ. продукт нагревают с небольшим кол-вом метанола, остаток кристаллизуют из CH_3OH (сп.)-метилэтилкетона. Получены А из **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, гептандитиола-1,7 (**IX**), октандитиола 1,8 (**X**), **VII**, **VIII**, додекандитиола-1,12 (**XI**) и тио-(диэтилен)-α,ω-дитиола (**XII**); т. пл. А равны соответственно: 101—102° (из CH_3OH-вода), 249—250°, 199—200°, 229—230°, 175—176°, 221,5—222,3°, 138—139°, 186—187°, 131—132°, 174,5—175°, 173—174° и 159,5—160°. При синтезе Б смесь р-ра 0,005 моля ДТ в безводн. хлористом этилене или CCl_4 из р-ра 0,01 моля 2,4-динитробензолсульфенилхлорида в 10 *мл* того же р-рителя слегка нагревают до прекращения выделения HCl и кипятят 1—2 мин. Полученное в-во для удаления следов р-рителя растворяют в 20 *мл* ацетона, который быстро отгоняют: остаток кипятят с водой и фильтруют горячим. Получены Б из тех же ДТ, что и А, с т. пл. соответственно: 108—109° из CH_3OH-вода, остальные из CH_3OH (сп.)-метилэтилкетона), 202,5—203°, 159—160°, 194,5—195°; 147,5—148°, 158,5—160°, 126—127°, 151—152°, 114—115,5°, 145,5—147°, 141—142° и 147—148°. В приготовлены аналогично Б. В-ва с четным числом С кристаллизуют из метилэтилкетона-спирта, с нечетным числом — из спирта после осаждения водой из ацетонового р-ра в виде масла, застывающего при стоянии в холодильнике. Получены В из **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**, **IX**, **XI** и **XII** с. т. пл. соответственно: масло, 185,5—186,5°, 102,5—103°, 113,5—114°, 87°, 117,5—118°, 80°, 77—77,5°, 108°, 108,5—109° и 89,5°. Для получения АТА 0,130 *г-атома* Na растворяют в 100 *мл* абс. спирта и прибавляют р-р 0,065 моля ДТ в 20 *мл* спирта и 0,130 моля соответствующего α-диалкиламино-ω-хлоралкила. Смесь слегка кипятят (2 часа), охлаждают, отфильтровывают NaCl, отгоняют спирт в вакууме, полученное масло растворяют в эфире, экстрагируют 10%-ной HCl (к-той), водн. слой промывают эфиром, добавляют 10%-ный NaOH до щел. р-ции и экстрагируют эфиром. Получены АТА $R_2N-H_4C_2-S-(CH)_n-S-C_2H_4-NR_2$: *бис*-(диэтиламиноэтилтио)-этан (**XIII**), *бис*-(диэтиламиноэтилтио)-пропан (**XIV**), *бис*-диэтиламиноэтилтио)-бутан (**XV**), *бис*-(диэтиламиноэтилтио)-пентан (**XVI**), *бис*-(диэтиламиноэтилтио)-гексан (**XVII**), *бис*-(диэтиламиноэтилтио)-нонан (**XVIII**), *бис*-(диэтиламиноэтилтио)-декан (**XIX**), *бис*-(диметиламиноэтилтио)-этан (**XX**), *бис*-(морфолиноэтилтио)-этан (**XXI**), *бис*-(пиперидиноэтилтио)-этан (**XXII**) и *бис*-(диэтиламиноэтилтио)-диэтилсульфид (**XXIII**) с т. кип. в °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{24} и т. пл. хлоргидратов (ХГ) (из CH_3OH-эф.) соответственно для **XIII** 108—113/0,05, 1,5015, 0,948, ХГ, 193°; **XIV** 125—130/0,1, 1,4990, 0,942, ХГ, 123,5—125°; **XV** 122—132/0,04, 1,4977, 0,947, ХГ, 130,8—131,3°; **XVI**, —, 1,4972, 0,944, ХГ, 128,5—129,5°; **XVII**, —, 1,4952, 0,933, ХГ, 127,5—128,5°; **XVIII**, —, 1,4915, 0,925, ХГ, 117,3—118°; **XIX**, —, 1,4916, 0,921, ХГ, 131—132°; **XX**, 88—94/0.05, 1,5100, 0,988, ХГ, 251,5°; **XXI**, —, —, —, т. пл. 64—65° (из CH_3OH-петр. эф.), ХГ, 275—276,5° (разл.); **XXII**, —, 1,5352, —, ХГ, 286—288° (разл.); **XXIII**, —, 1,5218, 1,001, ХГ, 103—104° (очень гигроскопичен). Т-ра плавления в °С дииодистых солей четвертичных оснований АТА (из CH_3OH-эф.) (в скобках четвертый радикал у N): **XIII**, (CH_3) 212; **XIII**, (C_2H_5) 217,5—218,5° (разл.); **XIII**; (аллил) 158,5—160; **XX**, (CH_3) 272—273° (разл.); **XX**, (C_2H_5) 210—210,6 (разл.); **XX**, (аллил) 128—130; **XIV**, (CH_3) 144,5—145; **XV**, (CH_3) 136—137; **XVI**, (CH_3) 162,8—163,5; **XVII**, (CH_3) 115—116,5; **XVIII**, (CH_3) 119; **XIX**, (CH_3) 140—141; **XXI**, (CH_3) 158—160; **XXII**, (CH_3) 206—207; **XXIII**, (CH_3) 129—131 (разл.). П. С.

9723. О получении высокомолекулярных сульфокислот парафинового ряда через меркаптаны. Тютюнников Б. Н., Ермакова Л. П., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, **4**, 103—109

Описан синтез высокомолекулярных сульфокислот парафинового ряда (**I**) через меркаптаны (**II**). Исходным сырьем для получения **I** служили свечные парафины из Грозного и Борислава с мол. весами соответственно 350 и 355, и фракция парафинового керосина мол. в. 210, содержащая 70—75% парафинов. Исходные парафины хлорированием превращают в хлоралкилы (**III**); оптимальная т-ра хлорирования 75—80°, превращение 50—60% (при более высокой т-ре и большей степени превращения наряду с монохлоралкилами образуются нежелательные ди- и полихлориды). Отделение **III** от исходных углеводородов осуществляют действием бутилового спирта как селективного р-рителя для парафинов. Хлорированные фракции керосина применяли для дальнейших р-ций без предварительной очистки от исходных в-в, так как в этом случае не удалось подобрать ни р-рителя, ни температурных условий, обеспечивающих хорошую очистку **III**. Для получения **II** р-р **III** в спирте обрабатывают 35%-ным р-ром сульфгидрата калия в спирте и нагревают смесь в автоклаве под давлением 12—13 *ат* при 145—150° 3 часа. Окисление **II** до **I** удалось осуществить только при применении избытка кипящей разб. HNO_3. Процесс происходит бурно, иногда сопровождаясь образованием нитропродуктов. Более спокойно р-ция протекает при постепенном приливании **II** к кипящей 25—30%-ной HNO_3. Применение в качестве окислителей **II** водн. р-ров HClO, NaClO, $HClO_4$, $NaClO_4$ различной конц-ии в присутствии ванадиевокислого натрия, молибденовой и вольфрамовой к-т, а также окисление **II** смесью MnO_2 и H_2SO_4 положительного результата не дали. **I** получают технич. чистыми в виде

солей, водн. р-ры которых поверхностно активны в меньшей степени, чем жирнокислые мыла, и имеют меньшую моющую способность. Для промышленного произ-ва данный метод получения **I** является технически и экономически менее удобным, чем метод сульфохлорирования. С. В.

9724. К вопросу синтеза α-меркаптоизомасляного альдегида. Фаворская Т. А., Шкургина Д. А., Ж. общ. химии, 1955, **25,** № 4, 745—753

Исследовалось получение α-меркаптоизомасляного альдегида (**I**). Показано, что полимер изомасляного альдегида после бромирования не образует с $Na_2S_2O_3$ полимера **I**; диэтилацеталь α-бромизомасляного альдегида (**II**) при действии NaSH также не дает диэтилацеталя **I**; при взаимодействии α-бромизомасляного альдегида (**III**) с KSH в эфир. р-ре, повидимому, образуется **I**, выделить который не удалось. Последний с отщеплением воды, вероятно, превращается в смесь меркапталей **I** и метакрилового альдегида. **III** получают с выходом до 78% бромированием изомасляного альдегида (**IV**) в абс. эфире в присутствии $CaCO_3$, что значительно превышает получавшиеся до настоящего времени результаты. К 20 *г* **IV** в 51 *г* абс. спирта в присутствии 25 *г* $CaCO_3$ прибавляют по каплям 14,2 *мл* Br_2, оставляют на 12 час., обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, водой и экстрагируют эфиром, получают **II**, выход 16,8%, т. кип. 60—62°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4399, d_4^{20} 1,1815. К 60 *г* **IV** в 500 *мл* абс. эфира с 120 *г* $CaCO_3$ при сильном охлаждении и освещении лампой прибавляют 42 *мл* Br_2 (2 часа), перемешивают еще 2 часа и фильтруют, получают **III**, выход 78%. т. кип. 48°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4531, d_4^{20} 1,4132. 60 *г* **III** по каплям прибавляют при охлаждении к 35 *г* KSH в 300 *мл* абс. эфира, перемешивают 5 час. и отфильтровывают. Эфир. р-р содержит **I**, который дает меркаптид натрия и серебра. Остаток после упаривания эфира дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 250—251°. М. Л.

9725. β-Тиолактоны. Линькова М. Г., Кильдишева О. В., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 3, 569—570

Показано, что триэтиламмониевая соль меркаптоизовалериановой к-ты (**I**-к-та) при р-ции с $ClCOOC_2H_5$ образует β,β-диметилпропиотиолактон (**II**). Последний при действии анилина, бензиламина и валина дает соответственно анилид **I**, т. пл. 78—79° (из C_7H_{16}); бензиламид **I**, т. пл. 61—62° (из C_7H_{16}), и β-меркаптоизовалероилвалин (**III**). Гидролиз **II** HBr приводит к **I**. При нагревании со следами влаги **II** превращается в твердый полимер. К 5 *г* **I**, 40 *мл* $CHCl_3$ и 7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют 4,6 *г* $ClCOOC_2H_5$ в 10 *мл* $CHCl_3$ при —5°. Через 1/2 часа приливают 100 *мл* абс. эфира и из промытого фильтрата выделяют **II**, выход 50%, т. кип. 33—34°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4865. d_{20}^{20} 1,0425, 0,22 *г* **II** прибавляют при перемешивании к 0,22 *г* Na-соли валина в 3 *мл* воды и через 1,5 часа подкисляют; получают 0,2 *г* **III**, т. пл. 122—123° (из бзл. или этилацетата). М. Л.

9726. Синтезы метилциклопентенов и доказательство их строения. Кохлёфль, Бажант, Шорм (Synthesy methylcyklopentenů a důkaz jejich konstituce. **Kochloefl Karel, Bažant Vladimír Šorm František**), Chem. listy, 1955, **49,** № 4, 519—525 (чеш.)

При каталитич. дегидратации циклогексанола в газовой фазе авторы выделили кроме циклогексена смесь изомерных метилциклопентенов. Для их идентификации синтезировали 1-(**I**), 3-(**II**) и 4-метилциклопентены (**III**), установили их строение и определили физ. константы. **I** получен дегидратацией 1-метилциклопентанола (50 *г*) фталевым ангидридом (50 *г*) при 170°. Отогнанный сырой **I** перегоняют через колонку с 50 теор. т., выход **I** 90%, т. кип. 74,5—74,7°/740 *мм*, n_D^{25} 1,4299, определен ИК-спектр. Для идентификации переводят **I** (8 *г*) бромом (16,5 *г*) в CCl_4 (150 *мл*) в 1-метил-1,2-дибромциклопентан (**IV**), выход 60,7%, т. кип. 80—81°/15 *мм*. **II** получают из 3-бромциклопентена (**V**). К р-ру CH_3MgCl (0,05 моля) в абс. эфире (50 *мл*) прибавляют по каплям при помешивании **V** (4,0 *г*), кипятят 2 часа, затем разлагают разб. HCl (к-той) (1:4, 70 *мл*). Сырой **II** перегоняют через колонку с 50 теор. т., выход **II** 67,2%, т. кип. 64°/740 *мм*, n_D^{25} 1,4208, определены ИК-спектры. **V** готовят из циклопентена (0,165 моля) в CCl_4 (50 *мл*) кипячением с бромимидом янтарной к-ты (0,11 моля) (1 час, в CO_2). **V** (24,2 *г*) очищают перегонкой (т. кип. 34—36°/70 *мм*) в CO_2. Для идентификации переводят **II** (как и **I** до **IV**) в 3-метил-1,2-дибромциклопентан, выход 73%, т. кип. 85°/15 *мм*. **III** готовят из этилового эфира β-метилглутаровой к-ты (**VI**) конденсацией с этиловым эфиром щавелевой к-ты (Staudinger H., Ruzicka L., Helv. chim. acta, 1924, **7**, 380; Hesse G., Klaus W., Böckmann F., Ann., 1949, **563,** 37). Полученный 4-метил-3,5-дикарбэтокси-1,2-циклопентадион (**VII**) (126 *г*) декарбоксилируют кипячением (5 час.) с 20% H_2SO_4 (100 *мл*) и выделяют перегонкой 4-метил-1,2-циклопентадион (**VIII**), выход 57,2%, т. кип. 94—96°/15 *мм*, и 4-метил-2-этокси-2-циклопентен-1-он (**IX**), выход 3,6%, т. пл. 116°/20 *мм*. Из **VII** кипячением (6 час.) с 30%-ной H_2SO_4 получают 30% **VIII** и 12,1% **IX**. **IX** образуется также из **VIII** (1,3 *г*) кипячением (6 час.) с 20%-ной H_2SO_4 (16,2 *мл*) в среде спирта (1,3 *мл*), выход **IX** 37%. **VIII** (28,2 *г*) гидрируют над Pt (при 20° и 760 *мм*) в спирте (1000 *мл*) и выделяют после перегонки 4-метил-циклопентандиол-1,2 (**X**), выход 93%, т. кип. 107—108°/9 *мм*. Р-р **X** (18 *г*) в пиридине (6,8 *мл*) переводят действием PBr_3 (12 *мл*) в C_6H_6 (7,2 *мл*) (перемешивают 3 часа при 0°, затем 24 часа при 20° и 5 часов при 100°, затем смесь разлагают водой) в 4-метил-1,2-дибромциклопентан (**XI**), выход 50,7%, т. кип. 70—80°/11 *мм*. Действием Zn-стружки (5 *г*) в абс. пропаноле (20 *мл*) (кипячение 3 часа) получают из **XI** (9 *г*) после перегонки реакционной смеси через колонку **III**, выход **III** 72%, т. кип. 66,5°/735 *мм*, n_D^{18} 1,4270, определены ИК-спектры. **IX** гидрированием над Pt (как и **VIII** в **X**) образует 4-метил-2-этоксициклопентанол (**XII**), выход 88,4%, т. кип. 178°/760 *мм*. **XII** бромируют PBr_3 (как **X** в **XI**), получая 4-метил-2-этоксибромциклопентан (**XIII**), выход 36%, т. кип. 82—84°/11 *мм*; дебромирование **XIII** с Zn (как **XI** в **III**) приводит к **III**, выход 50%. Строение **I**, **II**, **III** доказывают также переводом их до метилциклопентана гидрированием над Pt (20°, 760 *мм*) n_D^{19} 1,4135—1,4137, также окислением **II** и **III** 30% H_2O_2 до соответствующих диолов, которые действием $(CH_3COO)_4Pb$ переводят в α-метил и β-метилглутаровый альдегид и дальше окислением $KMnO_4$ в α-метил и β-метилглутаровые к-ты, которые идентифицируют в виде *n*-бромфенацилэфиров с т. пл. 96° и 117° (сп.). Были проверены ранние неточные данные о физ. константах и получении **I**, **II**, **III** дегидратацией 3-метилциклопентанола (Codchot M., Mousseron M., Richaud R., Compt. rend., 1935, **200,** 1599; Mousseron M., Richaud R., Granger R., Bull Soc. chim. France, 1946, 213). Б. Б.

9727. N-Алкилимиды и их восстановление с $LiAlH_4$. Райс, Рид, Гроган (N-alkyl imides and their reduction by means of lithium aluminum hydride. **Rice Leonard M., Reid E. Emmet, Grogan Charles H.**), J. Organ. Chem., 1954, **19,** № 6, 884—893 (англ.)

Взаимодействием первичных аминов с янтарным, *цис*-Δ^4-тетрагидрофталевым, *цис*-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталевым и гексагидрофталевым ангидридами и последующей циклизацией первоначально образующихся имидокислот (2 часа при 160—170°) получены N-алкилсукцинимиды (последовательно даны алкил, выход %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}): C_4H_9, 68, 80—82/0,5, 1,4720 1,056; C_5H_{11}, 71, 86—88/0,5, 1,4711, 1,038; C_6H_{13}, 66, 96—101/0,5, 1,4703, 1,016; C_7H_{15}, 67, 112—114/0,5, 1,4699, 1,002; C_8H_{17}, 72, 120—123/0,3, 1,4698, 0,991; C_9H_{19}, 57, 123—128/0,3, 1,4687, 0,982; $C_{10}H_{21}$, 74, 131—136/0,4, т. пл. 40—41°; $C_{11}H_{23}$, 68, 137—140/0,3, т. пл. 37,5; $C_{12}H_{25}$, 75, 150—155/0,4, т. пл. 54—55°; N-алкил-*цис*-Δ^4-тетрагидрофталимиды (приведены алкил, выход %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}): CH_3, 78, т. пл. 72,5—73°; C_2H_5, 71, 86—90/0,3, 1,5085, 1,1309: *н*-C_3H_7, 82, 86—91/0,2, 1,5046, 1,1038; *н*-C_4H_9, 71, 128—130/0,7, 1,5002, 1,085; *н*-C_5H_{11}, 80, 96—101/0,2, 1,4968, 1,0599; *н*-C_6H_{13}, 80, 117—122/0,4, 1,4943, 1,045; *н*-C_7H_{15}, 82, 127—130/0,3, 1,4916, 1,028; *н*-C_8H_{17}, 87, 148—153/0,5 1,4898, 1,018; *н*-C_9H_{19}, 80, 146—150/0,4, 1,4889, 1,009; *н*-$C_{10}H_{21}$, 75, 143—148/0,3, 1,4872, 1,001; *н*-$C_{11}H_{23}$, 71, 160—163/0,3, 1,4874, 1,005; *н*-$C_{12}H_{25}$, 81, 166—172/0,2, 1,4854, 0,979; N-алкил-*цис*-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталимиды (приведены алкил, выход %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}): C_4H_9, 82, 122—125/0,4, т. пл. 42°; C_5H_{11}, 80, 120—125°/0,3, 1,5033, 1,091; C_6H_{13}, 88, 125—130/0,3, 1,4996, 1,068; C_7H_{15}, 83, 138—140/0,5, 1,4982, 1,056; C_8H_{17}, 83, 155—156/0,7, 1,4953, 1,035; C_9H_{19}, 64, 166—168/0,8, 1,4933, 1,029; $C_{10}H_{21}$, 80, 187—189/0,2, 1,4907, 1,013; $C_{11}H_{23}$, 65, 175—177/0,9, 1,4881, 1,001; $C_{12}H_{25}$, 61, 188—192/0,2, т. пл. 47—48°; N-алкилгексагидрофталимиды (алкил, выход %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}): CH_3, 84, 112—116/1,2, т. пл. 50—51°; C_2H_5, 78, 88—92/0,05, т. пл. 38; *н*-C_3H_7, 90, 95—98/0,1, 1,4912, 1,077; *н*-C_4H_9, 91, 100—105/0,1, 1,4889, 1,051; *н*-C_5H_{11}, 81, 111—115/0,1, 1,4866, 1,037; *н*-C_6H_{13}, 92, 110—115/0,05, 1,4847, 1,021; *н*-C_7H_{15}, 85, 123—127/0,05, 1,4833, 1,006; *н*-C_8H_{17} 80, 125—130/0,05, 1,4822, 0,995; *н*-C_9H_{19}, 72, 133—137/0,05, 1,4817, 1,000; *н*-$C_{10}H_{21}$, 90, 158—165/0,1, 1,4807, 0,991; *н*-$C_{11}H_{23}$, 73, 147—150/0,05 1,4800, 0,976; *н*-$C_{12}H_{25}$, 78, 150—155/0,01, 1,4793, 0,983. Восстановлением N-бутил, N-гексил и N-децил представителей каждого ряда имидов, а также ряда N-алкилфталимидов с $LiAlH_4$ получены соответствующие N-алкилпирролидины (приведены алкилы, выход %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}, т. пл. иодметилата в °С): C_4H_9. 54, 156—160/760, 1,4373, 0,816, 184—186; C_6H_{13}, 76, 94—97/27, 1,4437, 0,818, 105—106; $C_{10}H_{21}$, 57, 138—142/15, 1,4502, 0,826, 51—53°; N-алкил-4,7,8,9-тетрагидроизоиндолины (алкил, выход %, т. кип. °С/*мм* n_D^{25}, d_4^{25}, т. пл. иодметилата в °С): C_4H_9, 70, 58—62/0,3, 1,4802, 0,902, 117; C_6H_{13}, 89, 75—80/0,2, 1,4784, 0,893, 64—66 (гидрат.); $C_{10}H_{21}$, 71, 130—134/0,4, 1,4768, 0,884, 135,5; N алкил-4,7,8,9-тетрагидро-4,7-эндометаноизоиндолины (алкил, выход %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}, т. пл. иодметилата в °С): C_4H_9, 78, 59—62/0,4, 1,4907, 0,942, 164; C_6H_{13}, 84, 83—85/0,3, 1,4873, 0,926, 175; $C_{10}H_{21}$, 67, 122—126/0,5, 1,4832. 0,906, 231; N-алкилоктагидроизоиндолы (алкил, выход %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}, т. пл. иодметилата в °С): C_4H_9, 77, 60—65/0,05, 1,4700, 0,879, 169—170; C_6H_{13}, 72, 83—88/0,04, 1,4705, 0,876. 154—155; $C_{10}H_{21}$, 87, 112—117/0,05, 1,4707, 0,874, 202—204; N-алкилизоиндолины (алкил, выход %, т. кип. °С/*мм*, n_D^{25}, d_4^{25}, т. пл. иодметилата в °С): C_4H_9, 75, 72—78/0,2, 1,5166, 0,9121, 164—165; C_6H_{13}, 68, 88—92/0,3, 1,5096, 0,9383, 90—91; $C_{10}H_{21}$, 71, 123—127/0,3, 1,5020, 0,9440, 86—88. К 0,25 моля янтарного ангидрида быстро добавляют 0,25 моля *н*-гептиламина, перемешивают, нагревают; затем по охлаждении добавляют 0,4 *г* амина, нагревают до 100°, через 12 час. вновь нагревают 2 часа при 160—170°, удаляют воду и низкокипящие компоненты при 1—2 *мм* получают N-гептилсукцинимид. Аналогично получают все остальные имиды. N-метил- и N-этилпроизводные получают, применяя 25%-ный водн. р-р CH_3NH_2 и 33%-ный водн. р-р $C_2H_5NH_2$. Восстановление имидов проводят с 2—2,5 молярным избытком $LiAlH_4$ в сухом эфире, напр., 19 *г* $LiAlH_4$ растворяют в 1 *л* абс. эфира, прибавляют по каплям 0,18 моля N-бутил-*цис*-3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталимида в 200 *мл* абс. эфира. Смесь кипятят при перемешивании 2 часа, оставляют на 12 час. При охлаждении ледяной водой гидролизуют, добавляют 10 *мл* воды для завершения гидролиза, перемешивают 1 час. Неорганич. часть отделяют, промывают эфиром, эфир объединяют с фильтратом, получают N-бутил-4,7,8,9-тетрагидро-4,7-эндометаноизоиндолин. Л. И.

9728. Приготовление α, ω-нитросоединений. Клагер (The preparation of α, ω-nitro compounds. Klager Karl), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 646—649 (англ.)

Предлагается метод приготовления α,ω-нитросоединений расщеплением α, α′-динитроцикланонов Br в присутствии щелочи с последующим восстановлением полученного бромпроизводного при действии $NaBH_4$. Так, получены 1,1,4,4-тетрабром-1,4-динитробутан (**I**) из K-соли, 2,5-динитроциклопентанона (**II**) и Br в присутствии KOH, а также 1,1,5,5-тетрабром-1,5-динитропентан (**III**) из K-соли 2,6-динитроциклогексанона (**IV**). В отсутствие щелочи р-ция может не пройти до полного завершения. При действии $NaBH_4$ на **I** в водн. CH_3OH (pH 3—5) получен 1,4-динитробутан (**V**). К р-ру 7,9 *г* K-соли (ациформы) **II** (Wieland, Garbach, Chavan, Ann., 1928, **461**, 295) в 200 *мл* воды при 0° добавляют 35,6 *г* 20%-ного р-ра KOH и по каплям, при перемешивании, 10 *мл* Br_2, получают **I**, выход 11,5 *г*, т. пл. 100—101°. К смеси 2,26 *г* однозамещ. K-соли **IV** в 21 *мл* воды и 14 *мл* 20%-ного р-ра KOH при 0°, добавляют Br до прекращения его поглощения, получают **III**, выход 0,25 *г*, т. пл. 37—38° (из гексана). К р-ру 6,8 *г* **I** в 100 *мл* CH_3OH добавляют по каплям р-р 3 *г* $NaBH_4$ в 30 *мл* воды, pH р-ра увеличивается от 1,5 до 4—5 и поддерживается добавлением 30%-ной H_2SO_4, т-ра р-ции ниже 35°. Р-р подкисляют до pH 1,5 и удаляют CH_3OH. Водн. р-р, содержащий масло, обрабатывают эфиром, после удаления эфира оставшееся масло перегоняют, т-ра бани 110—115°/1 μ, получен **V**, выход 1,8 *г*, т. пл. 30—33° (из абс. сп. и после повторной перегонки). Р. С.

9729. Хлорметилирование тетралина. Ванаг Г., Гудриниеце Э., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 5, 119—124

Хлорметилирование тетралина (**I**) в присутствии H_3PO_4 при 85—90° дает тетралил-6-метилхлорид (**II**) и немного тетралил-5-метилхлорида (**III**). Атом хлора во **II** подвижен; из **II** получены: действием пиперидина (**IV**) — N-(тетралил-6)-метилпиперидин (**V**), действием пиридина (**VI**) — хлористый N-(тетралил-6-метил)-пиридиний (**VII**), действием тиомочевины (**VIII**) — хлоргидрат тетралил-6-метилтиомочевины (**IX**), действием NaCN и последующим гидролизом — тетралил-6-уксусная к-та (X). Полученные в-ва обладают свойствами ростовых в-в, а также инсектицидными и фунгицидными свойствами. Смесь 66 *г* **I**, 28 *г* параформальдегида (**XI**), 33 *г* кристаллич. H_3PO_4, 65 *мл* лед. CH_3COOH и 91 *мл* конц. HCl нагревают 4 часа до 85—90°, охлаждают, разбавляют 300 *мл* воды, маслянистое в-во растворяют в 150 *мл* эфира и получают **II**, выход

66%, т. кип. 141—142°/12 *мм*. При проведении р-ции с избытком **XI** (45 *г*) при 90—95° и нагревании в течение 6—7 час. наряду со **II** получают 5,8-*бис*-(хлорметил)-тетралин, выход 10%, т. пл. 117° (из эф.). К р-ру 3,6 *г* **II** в 10 *мл* эфира при охлаждении добавляют 8 *мл* **IV**, оставляют на 12 час., разбавляют водой, извлекают эфиром; эфир. р-р насыщают сухим HCl и получают сильно гигроскопичный хлоргидрат **V**; пикрат, т. пл. 150°. К 7,2 *г* **II** в 20 *мл* абс. эфира прибавляют 7 *г* сухого **II**, оставляют на 48 час. и получают **VII**, выход 88,5%, т. пл. 115° (из абс. сп.). Смесь 7,2 *г* **II** и 6 *г* **VIII** нагревают на водяной бане до полного затвердения (40—60 мин.), обрабатывают эфиром и получают **IX**, выход 96%, т. пл. 212° (из разб. сп.). Неочищ. **II** (с примесью **III**; из 66 *г* **I**) в 300 *мл* спирта и 23 *г* NaCN в небольшом кол-ве воды нагревают на водяной бане 3—4 часа, приливают конц. р-р 38 *г* NaOH, нагревают до прекращения выделения NH_3 (8—9 час.), время от времени прибавляя 3%-ную H_2O_2 (всего 20—30 *мл*), отгоняют $^2/_3$ спирта, остаток обрабатывают водой, р-р подкисляют разб. HCl (выделение HCN) и извлекают эфиром, из эфир. р-ра выделяют **X**, выход 41,8%, т. пл. 97° (из CH_3COOH); амид **X**, т. пл. 169° (из сп.-воды; 2 : 1); анилид **VII**, т. пл. 112° (из сп.-воды; 3 : 1). Из маточного р-ра после отделения **X** вымораживанием при 0° в течение недели выделяют тетралил-5-уксусную к-ту, выход 5,4%, т. пл. 35° (из разб. сп.). В. В.

9730. Новая заметка об асимметрическом синтезе. Бyссе (Nouvelle remarque sur la synthèse asymétrique. Bousset René), Bull. Soc.chim. France, 1955, № 2, 210—212 (франц.)

Повторен асимметрический синтез псевдобутилфенилкарбинола (**I**) (Vavon и др., C. r. Acad. Sci., 1947, **224**, 1435) взаимодействием псевдобутилфенилкетона с магнийборнилхлоридом. В результате получены: **I**, выход 63,26%, $[\alpha]_j$ +23,2° (*с* 0,1 *г/см*³), борнилен и диборнилен с обратным оптич. знаком, нежели исходный борнилхлорид, кроме того возможно присутствие камфена. Рацемизации при перегонке не наблюдалось. Е. С.

9731. Перегруппировка 2-аминобицикло-[2,2,2]-октена-5 в присутствии азотистой кислоты. Уайлдман, Сондерс (Rearrangement of 2-aminobicyclo-[2.2.2.]-octene-5 with nitrous acid. Wildman W. C., Saunders D. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 3, 946—947 (англ.)

Найдено, что при действии $NaNO_2$ и HCl (к-ты) на 2-аминобицикло-[2,2,2]-октен-5 (**I**) происходит перегруппировка и вместо ожидаемого трицикло-[2,2,2,$0^{2,6}$]-октанола-3 (ср. Parham W., Hunter W. T., Hanson R., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5068) образуется бицикло-[3,2,1]-октен-3-ол-2 (**II**). Строение **I** подтверждено гидрированием до 2-аминобицикло-[2,2,2]-октана (**III**). Строение **II** доказано переходом к бицикло-[3,2,1]-октанолу-2 (**IV**) при гидрировании над Pd/C. При окислении **II** CrO_3 получен бицикло-[3,2,1]-октен-5-он-2 (**V**). Авторы предлагают механизм перегруппировки, связанный с образованием промежуточного карбониевого иона аллильного типа. Перегруппировка **I** идет под действием HNO_2, а не HCl (к-ты), так как при обработке бицикло-[2,2,2]-октен-5-ола-2 (**VI**)HCl (к-той) в условиях диазотирования перегруппировки не наблюдалось. Хлоргидрат **I** получен из 0,036 моля 2-нитробицикло-[2,2,2]-октена-5 аналогично описанному (Alder K., Rickert H., Windemuth W., Ber., 71, 1938, 245, 2451), выход 79%, т. пл. 305—306° (разл.; из водн. ацетона); фенилтиомочевинное производное, т. пл. 168,5° (из сп.). Р-р 3,1 ммоля **I** в 10 *мл* C_2H_5OH гидрируют над 100 *мг* 30%-ного Pd/C, смесь фильтруют, удаление р-рителя из маточного р-ра дает хлоргидрат **III**, выход 89%. Р-р хлоргидрата **III** подщелачивают, извлекают эфиром, удаление р-рителя дает **III**, т. пл. 140—141,5° (сублимация); пикрат, т. пл. 222—223° (разл., из сп.). Р-р 0,023 моля **I** в 10 *мл* H_2O обрабатывают 0,023 моля $NaNO_2$ в 5 *мл* H_2O с добавлением 2 капель конц. HCl. Через сутки р-р нагревают 4 часа при 100°; **II** перегоняют с паром и извлекают эфиром, выход 61%; *n*-нитробензоат, т. пл. 81—82° (из сп.); фенилуретан, т. пл. 126—126,5° (из петр. эф.). Гидрированием 3,85 ммолей **II** в 10 *мл* спирта над 30%-ным Pd/C получают **IV**, выход 89%, т. пл. 183—184° (из пентана); фенилуретан, т. пл. 128—129° (из сп.). Суспензию 0,375 *г* **VI** (т. пл. 166—167°) в 5 *мл* H_2O с 5 каплями конц. HCl оставляют на 12 час. при 0°, затем смесь нагревают 4 часа на паровой бане, перегоняют с паром и извлекают эфиром; удаление р-рителя дает только **V** (ИК-спектр). 160 *мг* **II** окисляют 160 *мг* CrO_3 в р-ре CH_3COOH, выход **V** 81 *мг*, $\lambda_{макс}$ 227 $m\mu$ (lg ε 3,9), ИК-спектр γ_{CO} 6 μ. А. Х.

9732. *Цис*- и *транс*-3,3,5-триметилциклогексанол. Пеппиат, Уиккер (*cis*- and *trans*-3,3,5-trimethyl cyclohexanol. Peppiatt C. L., Wicker R. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 716 (англ.)

Гидрированием изофорона (**I**) и дигидроизофорона (**II**) над Ni при ~20° получают продукт, содержащий 90% 3,3,5-триметилциклогексанола с т. пл. 57,3° (**III**), который, как доказано, является *транс*-изомером. Гидрированием **I** и **II** над Ni при 130° или изомеризацией **III** в присутствии Ni в токе H_2 при 130° получают продукт, содержащий 70% *цис*-изомера (**IV**) с т. пл. 37,3°. Чистые изомеры выделяются кристаллизацией. Конфигурация **III** и **IV** принята на основании их относительной устойчивости и их ИК-спектров. Все ранее описанные продукты гидрирования **I** и **II** являются смесями **III** и **IV**. Л. П.

9733. Исследование антигельминтных средств. VIII. Новый метод синтеза лактона α-(2-окси-3-кетоциклогексил)-пропионовой кислоты. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Суми (驅虫薬の研究·第8報. α-(2-Hydroxy-3-Ketocyclohexyl)-propionic Acid Lactone の新合成法·阿部泰夫,春川忠二,石川尚,三木卓一,角正夫), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 1, 36—38 (япон.)

Описан новый способ получения лактона α-(2-окси-3-кетоциклогексил)-пропионовой к-ты (**I**) из диэтил-(3-кетоциклогексен-ил-(1))-метилмалоната (**II**). Каталитич. восстановлением **II** Pd/C получен диэтил-(3-кетоциклогексил)-метилмалонат (**III**); семикарбазон, т. пл. 148,5° (из метилового спирта). Гидролизом и последующей перегонкой в вакууме **III** получена α-(3-кетоциклогексил)-пропионовая к-та (**IV**), т. пл. 76°; семикарбазон, т. пл. 179° (из воды). При бромировании к-ты **IV** (мол. отношение 2 : 1) образуется лактон α-(2-окси-3-кето-4-бромциклогексил)-пропионовой к-ты (**V**), т. пл. 113° (из C_2H_5OH). Каталитич. восстановление **V** Pd/$CaCO_3$ дает лактон **I**, т. пл. 83—85°; семикарбазон, т. пл. 205°. Часть VII см. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 1451. К. Д. Г.

9734. Получение и поведение бицикло-(1,2,3)-октена и бицикло-(2,2,3)-нонена. К изучению вагнеровской перегруппировки и реакции фенилазида. Альдер, Кригер, Вейсс (Darstellung und Verhalten von Bicyclo-(1,2,3)-octen und Bicyclo-(2,2,3)-nonen.

Beiträge zur Kenntnis der Wagnerschen Umlagerung und der Phenylazid-Reaktion. Alder Kurt, Krieger Hans, Weiß Herbert), Chem. Ber., 1955, **88**, № 1, 144—155 (нем.)

Получены и исследованы некоторые соединения бицикло-(1,2,3)-октанового и бицикло-(2,2,3)-нонанового рядов. Установлено, что бицикло-(1,2,3)-октен-2 (**I**) при гидратации по Бертраму — Вальбауму претерпевает вагнеровскую перегруппировку и дает бицикло-(2,2,2)-октанол-2 (**II**). Как **I**, так и бицикло-(2,2,3)-нонен-2 (**III**) при взаимодействии с фенилазидом (**IV**) ведут себя не как производные бицикло-(1,2,2)-гептена, а как простые моноциклич. олефины. Взаимодействием 66 *г* свежеперегнанного циклопентадиена с 53 *г* нитрила акриловой к-ты (**V**) синтезируют 2-цианобицикло-(1,2,2)-гептен-5 (**IV**), выход 95%, т. кип. 84—89°/13 *мм*, гидротриазол, т. пл. 158° (из CH_3OH). **VI** при гидрировании над скелетным Ni переходит в 2-цианобицикло-(1,2,2)-гептан, т. кип. 97°/19 *мм*, т. пл. 36—37°. 50 *г* **VI** растворяют в 300 *мл* CH_3OH, насыщ. при 0° аммиаком, и гидрируют над скелетным Ni (60°, 100 *ати*, 3—4 часа), получают 2-аминометилбицикло-(1,2,2)-гептан, выход колич., т. кип. 68°/13 *мм*, который при обработке HNO_2 (Alder K., Windemuth E., Ber., 1938, **71**, 2404) переходит в бицикло-(1,2,3)-октанол-2 (**VII**), т. пл. 183°. 12 *г* **VII** нагревают с 2 *г* $KHSO_4$ (180°), эфиром экстрагируют **I**, выход 60%, т. кип. 133°, т. пл. 47°. **I** синтезируют также, исходя из 2-формилбицикло-(1,2,2)-гептена-5, полученного по Дильсу и Альдеру (Liebigs Ann. Chem., 1928, **460**, 119) из циклопентадиена и акролеина. Озонолиз **I** приводит к образованию озонида, который при окислении расщепляется и дает циклопентанкарбоновую-1 уксусную-3 к-ту, т. пл. 139° (из $CH_3COOC_2H_5$-циклогексана). С **IV** при нагревании (85°, 4 дня) **I** дает производное состава $C_{20}H_{22}N_4$ (**VIII**), т. пл. 202° (разл.; из $CH_3COOC_2H_5$-лигр.). При нагревании 120 *г* **I** с 600 *мл* лед. CH_3COOH и 6 *мл* 50%-ной H_2SO_4 (6 час.) **I** претерпевает вагнеровскую перегруппировку и дает смесь ацетата **II** с небольшим кол-вом ацетата **VII**, выход 69%, из которой выделяют при омылении **II**, т. пл. 217—218°, и **VII**, т. пл. 182—183°. Выделенный **II** полностью идентичен **II**, приготовленному из циклогексадиена-1,3 (**IX**) и винилацетата через 2-ацетоксибицикло-(2,2,2)-октен-5 (Alder K., Rickert H. F., Liebigs. Ann. Chem., 1939, **543**, 1). Нагреванием 140 *г* **IX** с 100 *г* **V** (120°, 12 час.) получают 2-цианобицикло-(2,2,2)-октен-5 (**X**), выход 80%, т. кип. 104—106°/12 *мм*, т. пл. 58°; гидротриазол, 184° (из $CH_3COOC_2H_5$-лигр.). При гидрировании над скелетным Ni **X** переходит в 2-цианобицикло-(2,2,2)-октан, т. кип. 108°/15 *мм*, т. пл. 98.° Аналогичным вышеописанному методом **X** переводят в 2-аминометилбицикло-(2,2,2)-октан (**XI**), выход колич., т. кип. 96°/17 *мм*. Р-р 120 *г* хлоргидрата **XI** в 500 *мл* воды при пропускании сильной струи водяных паров, обрабатывают дважды водн. р-ром 65 *г* $NaNO_2$ (сначала 45 *г*, затем 20 *г*) и лед. CH_3COOH. Образующийся бицикло-(2,2,3)-нонанол-2 (**XII**) отделяют и соединяют с эфирными вытяжками из фильтрата. Продукт после отгонки эфира разбавляют 100 *мл* 10%-ного NaOH и с водяным паром отгоняют **XII**, выход 70%, т. пл. 162°. Нагреванием 80 *г* **XII** с 15 *г* конц. H_3PO_4 в присутствии незначительного кол-ва гидрохинона и порошка Cu (сначала 160—180°, затем 200—220°) получают **III**, выход 50—60%, т. кип. 158—160°, т. пл. 93°. При окислении посредством H_2O_2 озонида, полученного озонолизом **III**, выделяют *цис*-гексагидрогомотерефталевую к-ту, т. пл. 151—152° (из $CH_3COOC_2H_5$). Р-ция **III** с **IV** (70—80°, 6 дней) приводит к образованию производного состава $C_{21}H_{24}N_4$ (**XIII**), т. пл. 184° (разл., из лигр. и $CH_3COOC_2H_5$). 8 *г* **III** в 150 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют (PtO_2, 4 часа) в бицикло-(2,2,3)-нонан, т. кип. 168°, т. пл. 124°. **III** получают также, исходя из **IX** и акролеина (Diels O., Alder K., Liebigs Ann. Chem., 1930, **478**, 137) через 2-формилбицикло-(2,2,2)-октен-5 и 2-оксиметилбицикло-(2,2,2)-октан. Проведены и изучены также р-ции **IV** с рядом других бициклич. соединений, содержащих различные функциональные группы. В-во (**XIV**), т. пл. 165° (разл.; из CH_3COOCH_3), дает с **IV** производное состава $C_{19}H_{20}N_4$, которое при гидрировании над PtO_2 переходит в дигидропроизводное с т. пл. 240° (разл.; из $CH_3COOC_2H_5$). Р-ция **IV** с в-вом (**XV**), полученным из 2-оксо-1,4,5,8-*бис*-эндометилендекагидронафталина и анилина (175—180°, 3 часа), приводит при длительном нагревании (100—105°, 10 дней) к образованию производного состава $C_{24}H_{26}N_4$, выход 50%, т. пл. 233° (разл. из ацетонитрила), которое при обработке щавелевой к-той переходит в 2-оксо-3-фениламино-1,4,5,8-*бис*-эндометилендекагидронафталин, т. пл. 127° (из CH_3OH). 2-ацетоксибицикло-(1,2,2)-гептен-5 при р-ции с **IV** дает гидротриазол, т. пл. 135—136° (из $CH_3COOC_2H_5$), который при гидрировании над скелетным Ni с последующим омылением р-ром KOH в CH_3OH переходит в 2-оксифениламино-6-аминобицикло-(1,2,2)-гептан, т. пл. 145° (из $CH_3COOC_2H_5$-лигр.). О. Н.

9735. Соединения с семичленным циклом. VIII. Циклизация бензосуберан-5,6-диуксусной к-ты. Хортон, Джонсон, Золлингер (Seven-membered ring compounds. VIII. The cyclization of benzosuberane-5,6-diacetic acid. Horton W. J., Johnson H. W., Zollinger J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4587—4589 (англ.).

При изучении путей синтеза аналогов колхицина двумя методами получена бензосуберон-6-уксусная к-та (**I**), из которой синтезированы *цис*- и *транс*-изомеры 2-кето-1,2,3,3а,4,5,6,10-октагидробензазулена (**II**). Найдено, что пиролиз лактона енола или метилового эфира бензосуберона 6-глиоксиловой к-ты (РЖХим, 1953, 4551) с высоким выходом проходит в $C_6H_5CH_2OH$, причем в обоих случаях образуется бензиловый эфир бензосуберон-6-карбоновой к-ты (**III**), что подтверждает предложенный ранее механизм р-ции. При алкилировании **III** или метилового эфира бензосуберон-6-карбоновой к-ты (**IV**) метиловым эфиром бромуксусной к-ты (**V**) после гидролиза получена **I**. Второй путь получения **I** состоит в гидрировании γ-фенилаллилянтарного ангидрида (**VI**) и циклизации полученного γ-фенилпропилянтарного ангидрида (**VII**) под действием $AlCl_3$. **VII** не циклизуется под действием полифосфорной к-ты. При действии **V** на метиловый эфир бензосуберон-6-уксусной к-ты по р-ции Реформатского получен лактон 5-окси-5-карбметоксиметилбензосуберан-6-уксусной к-ты (**VIII**). В результате гидрирования и омыления **VIII** получена бензосуберан-5,6-диуксусная к-та (**IX**), которая циклизуется под действием $(CH_3CO)_2O$, давая **II**. Циклизацией диметилового эфира **IX** (**X**) также получен **II**. Из двух возможных изомеров **X** в чистом виде выделен один, из которого получен α-изомер **II**. β-Изомер **II** выделен из смеси изомеров, полученной из смеси изомеров **X**. 0,197 моля метилового эфира бензосуберон-6-глиоксиловой к-ты нагревались в 0,68 моля $C_6H_5CH_2OH$ 45 мин. при 180—200°; получен **III**, выход 95%, т. кип. 173—175°/0,23 *мм*. 0,255 моля лактона енола

бензосуберон-6-глиоксиловой к-ты в 100 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ нагревались 20 мин. при 100—110° и 1 час при 185 °, выделялся газ, получен **III**, выход 88,5%. 0 26 моля **IV** в 50 *мл* безводн. C_6H_6 добавлены за 1,5 часа с перемешиванием к 0,26 моля NaH в 150 *мл* C_6H_6 в атмосфере N_2. После кипячения (1 час) добавлено 0,295 моля **V**. Реакционная масса нагревалась при кипении 24 часа и разложена 600 *мл* 5%-ной H_2SO_4. Водн. слой экстрагировали эфиром. Остаток после отгонки р-рителей омылялся нагреванием с 150 *мл* 45%-ного KOH в 500 *мл* CH_3OH 2 часа, получена **I**, выход 80,5%, т. пл. 131—131,5° (из этилацетата). К 0,085 *г-атома* K в 50 *мл* безводн. толуола в атмосфере N_2 добавлено 0,085 моля **III** в 50 *мл* толуола, а затем 0,1 моля **V** в 50 *мл* толуола. Смесь нагревалась 3 часа, обработана 100 *мл* 2 н. HCl и полученный эфир омылен кипячением 2 часа с 40 *мл* 45%-ного KOH в 150 *мл* CH_3OH, получена **I**, выход 46%. 0,10 моля **VI** восстановлено над скелетным Ni-катализатором в 100 *мл* диоксана при 75° (1 час, 63 *ат*), получен **VII**, выход 89,5%, т. пл. 68—70°. 0,065 моля **VII** в 65 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавлены при перемешивании к 0,13 моля безводн. $AlCl_3$ в 65 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 0°. После стояния 90 час. при ~20° и перемешивания 3,5 часа $C_6H_5NO_2$ отогнан с паром и остаток кипятился 10 мин. с 100 *мл* 15%-ного NaOH, получен **I**, выход 75%. 0,02 моля **I** этерифицированы избытком CH_2N_2. К кипящему р-ру полученного метилового эфира **I**, т. кип. 129°/0,24 *мм*, за 7 час. добавлено 56 *г* Zn-пыли, 9,1 *мл* **V** и несколько кристаллов J. После стояния 12 час. получен **VIII**, выход 90%, т. пл. 118—119° (из разб. CH_3OH). При вакуумной разгонке 2 *г* метилового эфира **I**, т. кип. 150°/0,7 *мм* получена фракция с т. кип. 150—210°/0,6—1 *мм*, из которой при добавлении 2 *мл* этилацетата и охлаждении до —20° выделен енол лактона **I**, выход 20%, т. пл. 123,7—124,2°. При кипячении 0,0119 моля **VIII** с 15 *мл* 45%-ного KOH в 50 *мл* CH_3OH (2,5 часа) получена бензосуберен-5-диуксусная-5,6 к-та, выход 46%, т. пл. 180—181,5° (из воды), которая обесцвечивает р-р $KMnO_4$, но не обесцвечивает р-р Br_2. 0,0119 моля **VIII** гидрировали в 50 *мл* CH_3OH и 2 *мл* диметиланилина над 0,5 *г* скелетного Ni-катализатора при 150° 175 *ат* 1 час и омылены кипячением 2 часа с 10 *мл* 10%-ного KOH. Выделенный продукт р-ции (1,74 *г*, т. пл. 115—130°) обработан 37 *г* 2%-ной амальгамы Na в 25 *мл* 2 н. р-ра NaOH, получена **IX**, выход 71,5%, т. пл. 152,5—153,5° (из водн. CH_3OH) и незначительное кол-во изомера с т. пл. 137—144° (из петр. эф.). 0,16 *г* **IX** кипятили в 17 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 20 *мг* KCN, после отгонки р-рителя в вакууме остаток кипятился 1,5 часа в смеси 7 *мл* спирта и 7 *мл* 10%-ного KOH, получен **II**, α-изомер, выход 82%, т. пл. 95—96° (из разб. CH_3OH), семикарбазон т. пл. 220,5—221,5° (разл.; из $HCON(CH_3)_2$). При аналогичной обработке 2,8 *г* жидкой смеси изомеров **IX** получено 0,8 *г* масла, из которого микровозгонкой и кристаллизацией из разб. CH_3OH выделено 0,144 *г* α-изомера **II** и 58 *мг* β-изомера **II**, т. пл. 68—69,5° (из петр. эф.). 0,001 моля **X**, т. кип. 135—145°/0,1 *мм*, полученного при действии CH_2N_2 на смесь изомеров **IX** в 20 *мл* безводн. C_6H_6, смешивали с CH_3ONa (из 0,002 *г-атома* Na) и кипятили 24 часа. После разложения водой выделенный продукт р-ции кипятили 2 часа с 10 *мл* CH_3COOH, 5 *мл* конц. HCl и 1 *мл* воды, получен α-изомер **II**, выход 12%. Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 37223. Н. Ш.

9736. Соединения с семичленным циклом. IX. Эфиры бензосуберонглиоксиловой кислоты. Андерсон, Хортон, Уокер, Уэйлер (Seven-membered ring compounds. IX. Benzosuberoneglyoxylates. Anderson C. L., Horton W. J., Walker F. E., Weiler M. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 598—601 (англ.)

В продолжение одной из предыдущих работ (РЖХим., 1953, 4551) циклизацией производных δ-фенилвалериановой к-ты общей ф-лы $Ar(CH_2)_4COOH$ ($Ar = 2,5\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$ (**Ia**); $Ar = 2,5\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$ (**Iб**); $Ar = 3,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$ (**Iв**); $Ar = 2\text{-}CH_3C_6H_4$ (**Iг**) получены производные бензосуберона (**II**) и проведена конденсация **II** с диметилоксалатом (**III**). **II**, в которых $R^4 = CH_3O$ или CH_3, образуют с **III** соответствующие метиловые эфиры бензосуберонглиоксиловой к-ты (**IV**), а **II** ($R^4 = H$) дают лактоны енольной формы (**V**).

R¹, R², R³, R⁴, O, R⁵ — II $R^5=H$; IV $R^5=COCOOCH_3$ — R¹, R², R³, V, CO, CO, O

IIa, IVa $R^1=R^4=CH_3O$; $R^2=R^3=H$; **IIб, IVб** $R^1=R^4=CH_3$, $R^2=R^3=H$; **IIв, IVв** $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=CH_3$; **IIг, IVг** $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=H$; **IIд, IVд** $R^1=R^2=R^3=CH_3O$, $R^4=H$; **Vв** $R^1=H$, $R^2=R^3=CH_3$; **Vг** $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=H$; **Vд** $R^1=R^2=R^3=CH_3O$

Смесь 0,018 моля **Ia** и 120 *г* полифосфорной к-ты (**VI**) (360 *г* P_2O_5 в 230 *мл* 85%-ной H_3PO_4) нагревают 1 час при 60°; после обработки (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1411) получают **IIa** (масло, закристаллизовывается при —20°), выход 55%, т. пл. 57—59° (из циклогексана, после возгонки при 220—240°/28 *мм*), оксим, т. пл. 165—169,5° (возогнан при 105°/0,1 *мм*). Аналогичной циклизацией **Iб** (95°, 35 мин.) получен **IIб**, выход 67%, т. кип. 110—112°/1,2 *мм*; из **Iв** (0,039 моля неочищ. к-ты, 60 *г* **VI**, 95°, 2 часа) получен **IIв** выход 56%, т. кип. 181,4—184°/20 *мм*, т. пл. 49—50,5° (из C_6H_{12}-петр. эф.). 0,021 моля неочищ. **Iг** нагревают (130—140°, 4 часа) с 162 *г* **VI** и получают **IIг**, выход 89%, т. кип. 88—94°/0,27—0,13 *мм*, т. пл. 57—58° (из C_6H_{12}), оксим, т. пл. 129,5—130,5° (из C_6H_{12}). Конденсацией (см. РЖХим, 1953, 4551) **III** с **IIa** (5,68 ммоля), **IIб** (0,033 моля), **IIв** (0,015 моля) и **IIг** (0,0133 моля) получены соответственно **IVa**, выход 81,7%, т. пл. 118,5—119,5° (из бал.), **IVб** (98%, красно-коричневое масло, при 180° разлагается с выделением CO, превращаясь в метиловый эфир 1,4-диметилбензосуберонкарбоновой-6 к-ты, т. кип. 110—114°/0,15 *мм*), **Vв** (36%), т. пл. 168—168,5 (разл.; из этилацетата), и **Vг** (44,5%), т. пл. 161—163° (разл.; из этилацетата). **Vв** (2,06 ммоля) и **Vг** (1,49 ммоля) действием CH_3OH превращены в **IVв** (96%), т. пл. 94—96° (из CH_3OH), и **IVг** (96%), т. пл. 58—62° (из петр. эф.). 0.016 моля **IIд** (т. кип. 134—136/0,22 *мм*); (РЖХим, 1954, 14488) конденсируют с **III**, продукт р-ции растворяют в 2%-ном NaOH и подкисляют; осадок (выход 73,7%) растворяют в C_6H_6, упаривают досуха и нагревают 1 час при 100°, получают **Vд**, т. пл. 112—114,5° (из C_6H_{12}). Если р-р в-ва в C_6H_6 не нагревать, а извлечь 2%-ным NaOH, то при подкислении выделяется 1,2,3-триметоксибензосуберонглиоксиловая к-та, т. пл. 64,5—66°, которая с CH_3OH дает **IVд** (89%), т. пл. 84,5—85,5° (из CH_3OH). **Ia**, **Iб** и **Iв** получены восстановлением соответствующих кетокислот по Клемменсену (указаны исходная к-та, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C): γ-2,5-диметоксибензоилмасляная (метиловый эфир, т. пл. 48—50° (из петр. эф.)), **Ia**, 49, 47—48,5 (из петр. эф.), амид, т. пл. 69,5—70,5 (из C_6H_{12}); γ-2,5-диметилбензоилмасляная, т. кип. 165—170°/0,23 *мм*, **Iб**, 87,7, —; γ-3,4-диметилбензоилмасляная, т. пл. 117—118° (из C_6H_{12} и бал.), **Iв**, 100, 65—66° (из петр. эф.). **Iг** получена по схеме *о*-толуиловый альдегид → *о*-метилциннамилиденмалоновая к-та (выход 85%, т. разл. 197°) $\xrightarrow{\text{гидрирование}}$ γ-*о*-метил-фе-

нилпропилмалоновая к-та (выход колич., т. пл. 120—123°) $\xrightarrow{180°/20\ мм}$ Iг, выход 75%, т. пл. 58,5—59,5° (из CH_3OH-бзл.). Восстановлением над Pd/C метилового эфира γ-2,4,5-триметоксибензоилмасляной к-ты (к-та, т. пл. 162—164° (из CH_3OH-ацетона) эфир, т. пл. 90,5—92,5) с последующим омылением получено в-во, т. пл. 63—67°, которое при нагревании с **VI** не дает **IIд**. В. З.

9737. Термическая реакция циклооктатетраена. Т а н а к а (シクロオクタテトラエン (C.O.T.)の熱反應. 田中郁三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 2, 212—218 (япон.)

Спектрофотометрически исследован процесс термич. разложения и изомеризации циклооктатетраена в газообразном состоянии и в р-ре в отсутствие катализатора и масс-спектрометрически исследованы продукты р-ции. Конечными продуктами как и при фотохим. р-циях являются C_6H_6, C_2H_2 и стирол, а также C_2H_4, не обнаруженный при фотохим. р-циях. Обнаружен ряд полос поглощения неизвестного происхождения, некоторые из них найдены в случае фотохим. р-ций. Получен продукт полимеризации, характеризующийся максимумом поглощения при 215 и 255 *мμ*. М. А.

9738. Синтез углеводородов. 48. Тетраметилбензолы из аддуктов алкадиенов с пироцинхониновым ангидридом. С к в а р ч е н к о В. Р., Л е в и н а Р. Я., К о с т р о м а Т. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1094—1097

Синтезированы тетраметилбензолы — дурол (**I**) (1,2,4,5-тетраметилбензол) и изодурол (**II**) (1,2,3,5-тетраметилбензол) расщеплением (при нагревании с P_2O_5) 1,2,4,5-тетраметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого (**III**) и 1,2,3,5-тетраметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого (**IV**) ангидридов. **III** получен нагреванием 2,3-диметилбутадиена-1,3, (0,28 моля) с диметилмалеиновым (пироцинхониновым) ангидридом (**V**) (0,21 моля) при 170—180°, 20 час., под давлением, выход 90%, т. кип. 115°/5 *мм*, т. пл. 76,5° (из петр. эф.). **IV** получен нагреванием 0,56 моля смеси 2-метилпентадиена-1,3 и 2-метилпентадиена-2,4 (**VI**) (получена дегидратацией диметилаллилкарбинола, т. кип. 72,5—76°/758 *мм*) с 0,37 моля **V** (140—160°, 15 час. под давлением), выход 72%, т. кип. 120°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,1037. **VI** с **V** не реагирует. 0,145 моля **III** и 0,145 моля P_2O_5 постепенно нагревают до 330°, отгоняя **I**, который очищают кипячением с 40%-ным NaOH и перегоняют с паром, выход 45%, т. пл. 78,5—79° (из сп.). 0,07 моля **IV** и 0,07 моля P_2O_5 нагревают 30 мин. при 150—180°, а затем при 200—330°, после обычной обработки выход **II** 62%, т. кип. 70,5—71°/8 *мм*, 196—197°/745 *мм*, т. пл. —26—24°, n_D^{20} 1,5129, d_D^{20} 0,8882: 2,3,4,6-тетраметилбензолсульфонамид, т. пл. 140—141° (из водн. сп.). Сообщение 47 см. РЖХим, 1955, 45822. Н. М.

9739. Синтез углеводородов. 49. Спиро-(2,4)-гептадиен-1,3 и спиро-(2,4)-гептан. Л е в и н а Р. Я., М е з е н ц о в а Н. Н., Л е б е д е в О. В., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1097—1100

Взаимодействием натрийциклопентадиена (**I**) с CH_2BrCH_2Br (**II**) в жидком NH_3 получен спиро-(2,4)-гептадиен-1,3 (**III**), а из него спиро-(2,4)-гептан (**IV**). **III** охарактеризован аддуктами с малеиновым ангидридом (**V**) и метиленмалоновым эфиром (**VI**). Наличие трехчленного цикла в **IV** доказано р-цией его с $(CH_3COO)_2Hg$, при которой образуется 1-(β-броммеркурэтил)-циклопентанол-1, выход 34%, т. пл. 70° (из петр. эф.) Из 115 *г* **II** и **I** (из 40 *г* циклопентадиена и 28 *г* Na) (см. РЖХим, 1953, 4552) получен **III**, выход 25%, т. кип. 57°/100 *мм*, n_D^{20} 1,5078, d_4^{20} 0,8999. 3,5 *г* **III** и 3,7 *г* **V** в абс. эфире дают эндоциклопропилиден-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид, выход 89%, т. пл. 97° (из петр. эф.). К 20 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют мономер **VI** (из 12 *г* полимера) и 6 *г* **III**, нагревают 2 часа при 95°; выход 1,1-дикарбэтокси-2,5-эндоциклопропилиденциклогексена-3 (**VII**) 50%, т. кип. 138—139°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 1,0879. Из 1,3 *г* **VII** и 0,6 *г* фенилазида получен триазол (**VIII**), выход 90%, т. пл. 141° (из этилацетата). Гидрированием **VII** на холоду над скелетным Ni в абс спирте получен 1,1-дикарбэтокси-2,5-эндоциклопропилиденциклогексан (**IX**), выход 84%, т. кип. 160°/16 *мм*, n_D^{20} 1,4675, d_4^{20} 1,0687. **IX** конденсацией с мочевиной в присутствии C_2H_5ONa превращен в «спиробарбитуровую» к-ту $C_{12}H_{14}O_3N_2$, выход 55%, т. пл. 250° (из сп.). 12 *г* **III** гидрируют на холоду над скелетным Ni в абс. спирте, выход **IV** 58%, т. кип. 98,0—98,5°/743 *мм*. n_D^{20} 1,4390, d_4^{20} 0,8106; спектр комб. расс. света: 218 (1,5); 276 (0,8); 295 (1); 339 (1); 387—397 (2; в); 454 (1); 499 (12; в); 586 (0); 635 (0,5); 671 (0,5); 718 (2; в); 786 (3; в); 839 (2,5); 896 (12); 953 (30); 970 (1); 992 (2); 1022 (4); 1094—1196 (1; в); 1227 (25); 1270—96 (20; в); 1352 (6); 1382 (2,5); 1427 (2); 1440 (10); 1465 (2). Н. М.

9740. Тритилирование ароматических соединений. М а к - К е н з и, Ч у ч а н и (Tritylation of aromatic compounds. M a c K e n z i e C. A., C h u c h a n i G.), J. Organ. Chem. 1955, 20, № 3, 336—345 (англ.)

Исследовано трифенилметилирование (тритилирование) ароматич. соединений действием $(C_6H_5)_3CCl$ (**I**) (молярное отношение 1 : 1), а также при действии $(C_6H_5)_3COH$ (**II**) в лед. CH_3COOH (20 *мл* на 0,1 моля в-ва) в присутствии HCl, H_2SO_4, HBr (молярное отношение 1 : 1 : 1). В р-цию вступают только соединения с заместителями OH, OR, NH_2, NHR, NR_2 (R—алкил) и $NHCOCH_3$, давая исключительно *n*-тритилзамещ., за исключением β-нафтола (**III**). Эфиры фенолов расщепляются, давая оксипроизводные, но из анизола (**IV**) и **II** + HCl получают метоксипроизводное; CH_3CO-группа не отщепляется в р-ции $C_6H_5NHCOCH_3$ (**V**) с **I** и **II** + H_2SO_4, но гидролизуется при действии **II** + HCl. $C_6H_5NO_2$, C_6H_5COOH, C_6H_5X (X = Cl, Br, J) и алкилбензолы не реагируют ни с **I**, ни с **II**, но из толуола (**VI**) и **II** + HCl образуется продукт тритилирования. Тиофенол (**VII**) дает как с **I**, так и с **II** $(C_6H_5)_3CSC_6H_5$ (**VIII**). При кипячении с HCl + CH_3COOH **VIII** превращается в **II** и **VII**. Рассматривая механизм р-ции, авторы полагают, что процесс протекает с участием иона трифенилкарбония. Одновременное образование $(C_6H_5)_3CH$ (**IX**) и смол объясняют механизмом с участием свободных радикалов. Поддерживая т-ру р-ции, превышающую т-ру начала выделения HCl-газа (в р-ции с **I**) не более, чем на 10°, предотвращают образование **IX**. В р-ции с **II** + HCl образуются более чистые продукты, чем с **II** + H_2SO_4. Нагреванием **II** с H_2SO_4-CH_3COOH (но не с HCl) получают **IX**, выход 90%. Результаты р-ции с **I** (перечислены исходное в-во, т-ра р-ции °C, продолжительность р-ции в час., продукт р-ции, выход в %): **VII**, 40—45, 8, **VIII**, 90; **VII**, >80, 6, **IX**, 83; α-нафтол (**X**), 80—90, 4, 1,4-$(C_6H_5)_3CC_{10}H_6(OH)$ (**XI**), 93; **III**, 125—135,4, 1,2-$(C_6H_5)_3CC_{10}H_6(OH)$ (**XII**), 80; **IV**, кипячение, 23, *n*-$(C_6H_5)_3CC_6H_4OH$ (**XIII**), 82; $C_6H_5OC_2H_5$ (**XIV**) 110—120, 6, **XIII**, 95; анилин (**XV**), кипячение, 2, *n*-$(C_6H_5)_3CC_6H_4NH_2$ (**XVI**), 96; $C_6H_5NHCH_3$, 110—115,

1, *n*-$(C_6H_5)_3CC_6H_4NHCH_3$, 83; $C_6H_5NHC_2H_5$, 120—130, 3, *n*-$(C_6H_5)_3CC_6H_4NHC_2H_5$, 72; **V** 125—135, 8, *n*-$(C_6H_5)_3$-$CC_6H_4NHCOCH_3$ (**XVII**), 93, т. пл. 233—234° (из толуола); **V**, $>$140, 8, **IX**, 81. Результаты р-ции с **II** (обозначения те же, к-та-реагент указана в скобках): фенол (HCl), кипячение, 8, **XIII**, 92; **VII** (HCl), кипячение, 1, **VIII**, 87; **X** (HCl), кипячение, 4 суток **XI**, 91; **III** (HCl), кипячение, 4 суток, **XII**, 73; *о*-крезол (HCl), кипячение, 70, 4-окси-3-метилтетрафенилметан, 89; *м*-крезол (HCl), кипячение, 97, 4-окси-2-метилтетрафенилметан, 63; **IV** (HCl), кипячение, 16, *n*-$(C_6H_5)_3C_6H_4OCH_3$, 89; **XIV** (HCl), кипячение 14, **XIII**, 85; **XV** (H_2SO_4), кипячение, 6, **XVI**, 85; $C_6H_5N(CH_3)_2$ (**XVIII**) (H_2SO_4), $>$85, 5, **IX**, 81; **XVIII** (H_2SO_4), 75—80, 4, *n*-$(C_6H_5)_3$ $CC_6H_4N(CH_3)_2$, (**XIX**), 91; **XIII** (HBr), кипячение, 14, **XIX**, 90; **V** (H_2SO_4), 75—80, 4 суток, **XVII**, 38; **V** (H_2SO_4), $>$85, 18, **IX**, 86; **V** (HCl), кипячение, 14, **XVI**, 95; **VI** (HCl), кипячение, 4 суток, *n*-$(C_6H_5)_3CC_6H_4CH_3$, 36; **VI** (H_2SO_4), $>$75, 52; **IX**, 70. Строение **XVII** установлено ацетилированием известного **XVI**. А. Т.

9741. Хлористые аллилы XXI. 3-хлор-2-фенилпропен-1. Хатч, Паттон (Allylic chlorides. XXI. 3-chloro-2-phenyl-1-propene. Hatch Lewis F., Patton Tad L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 10, 2705—2707 (англ.)

Изучена реакционная способность 3-хлор-2-фенилпропена-1 (I) при взаимодействии с KJ и C_2H_5ONa. Подтверждено, что заместитель R в $CH_2 = CHRCH_2Cl$ мало влияет на подвижность атома Cl (ср. Hatch, Gordon, Russ, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1037 и 1948, **70**, 1093). Скорость р-ции I с KJ в ацетоне при 20° между 16 и 61% превращения выражается прямой линией; при взаимодействии I с C_2H_5ONa в C_2H_5OH при 50° скорость р-ции выражается прямой линией в пределах 29 и 77% превращения. 0,7 моля SeO_2 прибавляют к смеси 2 молей 2-фенилпропена-1 (II), 1,55 моля $(CH_3CO)_2O$ и 1,8 моля CH_3COOH при 70°, затем нагревают (75°, 1 час и 125° 2,5 часа), выход 3-ацетокси-2-фенилпропена-1 (**III**) 44%, т. кип. 112—113°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5281, n_D^{25} 1,5261, n_D^{30} 1,5248, d_4^{20} 1,0571, d_4^{25} 1,0543. Смесь 2 молей **II**, 1 моля N-бромсукцинимида, 450 *мл* CCl_4 и 6 *г* $(C_6H_5COO)_2$ нагревают 54 часа при 100°, CCl_4 отгоняют при 40° в вакууме, получают 3-бром-2-фенилпропен-1 (**IV**), выход 52%, т. кип. 90°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5869, n_D^{25} 1,5840, n_D^{30} 1,5818, d_4^{20} 1,3700, d_4^{25} 1,3653, d_4^{30} 1,3602, 3,5-динитробензоат, т. пл. 116—117°. 1 моль **III**, 1,05 моля NaOH, 0,1 *г* гидрохинона и 368 *мл* воды кипятят 7 час., выход 2-фенилпропен-2-ола-1 (**V**) 79%, т. кип. 116—118°/11 *мм* 95—96°/1,5 *мм*, т. пл. 19°, n_D^{20} 1,5675, n_D^{25} 1,5662, n_D^{30} 1,5648, d_4^{20} 1,0509, d_4^{25} 1,0470, d_4^{30} 1,0438, 3,5-динитробензоат, т. пл. 116—117°, α-нафтилуретан, т. пл. 98,5—99°. При гидролизе **IV** 10%-ной NaOH (8 час. кипячения) выход **V** 79%. При гидрировании **V** над Pd получен 2-фенилпропанол-1, т. кип. 110—112°/15 *мм*, n_D^{25} 1,5225, α-нафтилуретан, т. пл. 100°. К 51 *г* пиридина и 50 *мл* $CHCl_3$ прибавляют за 10 мин. при т-ре $<10°$ 0,6 моля SO_2Cl_2, полученный р-р добавляют за 2 часа к 0,46 моля **V** в 100 *мл* $CHCl_3$ (т-ра $<10°$) и кипятят смесь 1 час, выход **I** 50%, т. кип. 87—88°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5550, n_D^{25} 1,5538, n_D^{30} 1,5525, d_4^{20} 1,0820, d_4^{25} 1,0790; 3,5-динитробензоат, т. пл. 115—117°. ИК-спектры (в μ): **I**, 3,25 (сл.), 3,51 (сл.), 3,65 (сл.), 5,08 (сл.), 5,28 (сл.), 5,49 (сл.), 6,10 (ср.), 6,20 (ср.), 6,31 (ср.), 6,66 (с.), 6,86 (с.), 7,13 (ср.), 7,64 (ср.), 7,91 (с.), 8,59 (сл.), 9,03 (сл.), 9,32 (сл.), 9,7 (ср.), 10,56 (ср.), 11,01 (с.), 12,87 (оч. с.), 13,31 (с.), 14,35 (оч. с.); **IV**, 3.25 (с.), 5,11 (сл.), 5,30 (сл.), 5,55 (ср.), 5,85 (ср.), 6,20 (с.), 6,33 (ср.), 6,67 (с.), 6,92 (с.), 7,19 (ср.), 7,63 (ср.), 8,20 (с.), 9,30—9,37 (ср.), 9,56 (сл.), 9,72 (ср.), 10,25 (ср.), 10,99 (с.), 11,90 (сл.), 12,54 (ср.), 12,88 (с.), 13,2 (с.), 13,3 (оч. с.), 13,9 (с.), 14,4 (с.); **V**, 2,95 (оч. с.), 3,26 (с.), 3,47 (с.), 5,10 (сл.), 5,29 (сл.), 5,50 (сл.), 6,10 (с.), 6,22 (ср.), 6,32 (ср.), 6,67 (с.), 6,91 (с.), 7,1 (с.), 7,66 (ср.), 8,15 (ср.), 8,99 (с.), 9,31 (ср.), 9,56 (оч. с.), 9,75 (оч. с.), 11,08 (оч. с.), 12,8 (оч. с.), 14,20 (оч. с.). **I** и **IV** сильные лакриматоры; вызывают нарывы. Сообщение XX см. РЖХим, 1956, 731. Т. Н.

9742. О расщеплении эфиров четыреххлористым кремнием. Шварц, Кухен (Über die Äther-Spaltung mit Siliciumtetrachlorid. Schwarz R., Kuchen W.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 13, 347 (нем.)

При действии $SiCl_4$ (I) на гваякол (II) при т-ре $>200°$ отщепляются метоксигруппы и образуются высокомолекулярные продукты, дающие при гидролизе **II**, пирокатехин и H_2SiO_3, с частичным выделением CH_3Cl и образованием связи $Si — OC_6H_4O—$. Изучено 5 типов р-ций расщепления эфиров с помощью **I**: 1) *н*-алифатич. эфиры: $ROR + SiCl_4 \rightarrow ROSiCl_3 + RCl$, причем легкость расщепления повышается с увеличением алкильного остатка; 2) алифатич. эфиры изостроения $4(CH_3)_2 — CH — O — CH(CH_3)_2 \xrightarrow{SiCl_4} 8CH_3— — CH = CH_2 + 4H_2O$, причем вода гидролизует **I** до поликремневой к-ты, а выделяющийся HCl-газ присоединяется к алкену; 3) чисто ароматич. эфиры до 300° не расщепляются; 4) жирно-ароматич. эфиры (анизол, фенетол) гладко расщепляются с образованием алкилгалогенида и $(C_6H_5O)_4Si$; 5) у более высоких жирно-ароматич. эфиров (напр., фенилизопропилового и фенил-*н*-бутилового) мигрирует алкильный остаток в бензольное ядро и образуются HCl (газ) и алкилфеноксисилан. Д. К.

9743. Изучение перегруппировки Фриса. Часть XIV. Перегруппировка фениловых эфиров пирослизевой кислоты. Тивари, Трипатхи (Studies on Fries rearrangement. Part XIV. Rearrangement of the phenolic esters of α-furoic acid. Tiwari S. S., Tripathi Brajendra Nath), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 11, 841—844 (англ.)

При перегруппировке замещ. фениловых эфиров пирослизевой к-ты (I) по Фрису во всех случаях получены *о*-оксикетоны. Оптимальные условия р-ции: 110° 2 часа, 1 моль **I**, 1,5 моля $AlCl_3$. Смесь 1 ч. пирослизевой к-ты (**Iа**) и 5 ч. $SOCl_2$ кипятят 6 час., отгоняют избыток $SOCl_2$ и получают хлорангидрид **Iа**, выход 80%, т. кип. 173°. **I** приготовлены по методу Спасова (Ann. Univ. Sofia, 1938—39, **2**, № 35, 289) (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): 4-хлорфениловый (**Iб**) 72, —, 79; 4-бромфениловый (**Iв**), 60, —, 85; 2,4-дихлорфениловый, (**Iг**), 70, —, 82; 2-хлор-4-*трет*-бутилфениловый (**Iд**), 70, 122/13, —; 2-изопропил-5-метилфениловый (**Iе**), 78, 102/10, —; 3,4-диметилфениловый (**Iж**), 85, 115/18, —; 2,5-диметилфениловый (**Iз**), 84, 171/14, —. К р-ру 1 моля **I** в 6 молях CS_2 добавляют 2,8 моля (для **I**, **б**, **в**, **г**) или 1,5 моля (для **Iд**, **е**, **ж**, **з**) безводн. $AlCl_3$, нагревают 2 часа на водяной бане, отгоняют избыток CS_2 и в течение 1—0,5 часа поднимают т-ру до 110°, выдерживают 1,5 часа и разлагают разб. HCl. Твердые оксикетоны растворяют в эфире, промывают водой, извлекают 5%-ным р-ром NaOH, вытяжку подкисляют HCl, фильтруют и кристаллизуют из спирта. При перегруппировке **Iд** и **Iж** *о*-оксикетоны выделены обычным путем (см. Часть XIII, РЖХим, 1955, 48878) для **Iе** и **Iз** продукты р-ции отогнаны с паром и из дистиллата эфиром извлечен орто-,

а из остатка пара-изомер. Получены следующие замещ. фенилфурилкетоны (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °С): 5-хлор-2-окси-, 48, —, 81, 164; 5-бром-2-окси-, 44, —, 90, 198; 3,5-дихлор-2-окси, 48, —, 111, 224; 2-хлор-4-*трет*-бутил-6-окси, 56, 180/9, —, 190; 5-изопропил-2-метил-6-окси-,52, 158/15, —, 173; 3,4-диметил-6-окси-, 60, 178/10, —, 213; 3,5-диметил-2-окси-, 64, 192/15, —, 169. Изменение условий р-ции изучалось на примере Iз: при 100° выход оксикетона 56%, при 110°—62, при 120° —60%; при применении в качестве р-рителя CS_2 (время р-ции 4 часа) выход оксикетона 64%, $CHCl_2CHCl_2$ 50%, в $C_6H_5NO_2$ (при 26° и 50 час.) получен только пара-изомер, выход 3%; при изменении кол-ва $AlCl_3$ выход меняется: при 1 моле — 48%, 1,5 моля — 62%, 2 моля — 60%. Природа катализатора также отражается на выходе: с $AlCl_3$ выход 62%, с $SnCl_2$ — 54% и с $ZnCl_2$ — 46%.
В. В.

9744. Окисление фенолов иодозоацетатом. Зигель, Антони (Über die Oxydation von Phenolen mit Jodosoacetaten. Siegel A., Antony F.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 2, 292—300 (нем.)

Действие иодозодиацетата *n*-иодбензойной к-ты (I) на ряд одноатомных фенолов (II) приводит к образованию хинонов в случае, если пара-положение II свободно или замещено бромом, с использованием 4 *экв* I, или в случае замещ. пара-положения приводит к 4- или 4¹-ацетоксихинонам с поглощением 2 *экв* I. Надуксусную к-ту (III) получают омылением $(CH_3CO)_2O$ с 1%-ной H_2SO_4 пергидролем при 30—40°. После разгонки получен 30%-ный р-р III в лед. CH_3COOH (IV). Для получения I (60—80%) иодбензойную к-ту (V) нагревают (1 час, 70—80°) с рассчитанным кол-вом 30%-ного р-ра III и р-р разбавляют IV до 400 *мл* (при 100 *г* V). Смесь р-ров 5—8 *г* II в 50 *мл* IV и рассчитанного кол-ва I в 250—400 *мл* IV после стояния (1 час, 18°) фильтруют, IV отгоняют и затем отмывают от разб. эфиром остатка водой и содой, после перегонки получают следующие в-ва: из фенола — фенохинон, выход 30—40%, т. пл. 68°; из *о*-крезола при 4 *экв* I — толухинон (VI) выход 30—40%, т. пл. 66°, при 2 *экв* I — 2-метил-4-ацетоксифенол, т. пл. 98° (из петр. эф.); из *n*-крезола с 2 *экв* I — 4-метил-*n*-хинолацетат, выход 20%, т. пл. 42°, из мезитола с 2 *экв* I — 2,4,6-триметил-*n*-хинолацетат, т. пл. 57° и 4′-ацетоксимезитол, т. пл. 76—77°; из 2,4-диметилфенола с 2 *экв* I — 4′-ацетокси-2,4-диметилфенол, т. пл. 92—94° (из эф.-петр. эф.); $\lambda_{макс}$ 278 *мμ* (lg ε 3,1); из 2,4,6-трибромфенола с 4 *экв* I — 2,6-дибромхинон, т. пл. 131° (из эф.-петр. эф.); из 4-ацетокси-2-метилфенола с 2 *экв* I — VI. VII синтезирован следующим рядом р-ций: при гидрировании со скелетным Ni 1,3 *г* 3-ацетокси-6-нитротолуола (Gibson G. P., J. Chem. Soc., 1947, 325) получено 0,8 *г* 3-ацетокси-6-аминотолуола (VIII), т. пл. 99°. VIII переведен в диазонийсульфат (см. ссылку выше) из водн. р-ра которого при облучении УФ-светом, нейтр-ции $BaCO_3$ и экстрагирования эфиром выделен VII, т. пл. 97° (из петр. эф.).
Т. Е.

9745. Бромалкоксистиролы. Джейкобс, Скотт (Bromalkoxystyrenes. Jacobs Thomas L., Scott Willard R., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 22, 5500—5504 (англ.)

Реакцией фенилацетилена (I) с CH_3OH, C_2H_5OH и *н*-C_4H_9OH приготовлены соответствующие β-алкоксистиролы, превращенные далее в дибромиды β-алкоксистиролов (II), которые дегидрогалогенировались различными способами. Показано, что получающиеся при этом монобромалкоксистиролы (III) представляют собой главным образом α-бром-β-алкоксистиролы (IV), но во многих случаях происходит одновременное образование β-бром-β-алкоксистиролов (V). Отщеплением HBr от дибромида β-метоксистирола (VI) с помощью *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH при ~20° с выходом 60—75% приготовлен бромметоксистирол (VII), полученный также при применении порошка KOH или NaOH в эфире. В последнем случае VII, повидимому, содержал значительные кол-ва в-ва типа V. При пиролизе VI в вакууме при разных условиях происходило одновременное отщепление HBr и CH_3Br и продукты р-ций, кроме VII, содержали большие кол-ва α-бромфенилацетальдегида (VIII). Отделение VIII удалось осуществить при пиролизе дибромида β-*н*-бутоксистирола (IX) и этим путем был получен чистый α-бром-β-бутоксистирол (X). При действии сухого порошка KOH на VI происходило полное осмоление продукта. При р-ции VI с $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ получена смесь 30% III и 40% β-метоксистирола (XI), с $(CH_3)_3N$ — небольшое кол-во VIII, а с C_5H_5N — кристаллич. соль, не давшая IV или V при пиролизе или в других условиях. При различных попытках дегидрогалогенирования VI и дибромида β-этоксистирола (XII) в CH_3OH или C_2H_5OH происходил алкоголиз с образованием ацеталей VIII. Метилаль VIII (XIII) с выходом 70% приготовлен обработкой XI N-бромсукцинимидом в сухом CH_3OH. При пиролитич. перегонке XIII получен VII, но результаты эксперимента были трудновоспроизводимы. При попытке получить VII перегонкой XIII над *n*-толуолсульфокислотой (XIV) происходило сильное разложение. С целью установления относительного содержания IV и V в III, приготовленных в разных условиях, они подвергались кислотному гидролизу или гидратации. Эти операции сопровождались сильным осмолением и полимеризацией и во всех случаях с низким выходом был получен VIII. Наилучшие результаты достигнуты при проведении р-ции в водн. диоксане в присутствии XIV. В других условиях были изолированы также небольшие кол-ва бензоилкарбинола, бензойной к-ты (XV) и фенилуксусной к-ты (XVI); выход последней никогда не превышал 3%. Образование XVI не является доказательством присутствия V в III, так как при дегидрогалогенировании II могло происходить незначительное образование алкоксифенилацетиленов, гидролизующихся затем в XVI. Для целей идентификации приготовлен чистый VIII путем гидролиза VI холодным р-ром $NaHCO_3$. Попытки получения из VIII обычных кристаллич. производных приводили к осмолению. С 2,4-динитрофенилгидразином (XVII) в HCl (к-те) VIII дал 2,4-динитрофенилозазон фенилглиоксаля (XVIII), а на холоду в CH_3OH или C_2H_5OH — 2,4-динитрофенилгидразоны, отвечающие по составу производным метокси- или этоксифенилацетальдегида (XIX). В $CHCl_3$ VIII реагировал с XVII, образуя в-во, по составу приблизительно отвечающее 2,4-динитрофенилгидразону VIII, но очистить его не удалось. При р-ции VII с триметиленгликолем (XX) и H_2SO_4 с выходом 47% получен 2-(α-бромбензил)-1,3-диоксолан (XXI), что окончательно доказывает то, что IV являются главными продуктами дегидрогалоидирования II. При озонировании VII и обработке продукта р-ции $C_6H_5NH_2$ получено 5% бензанилида, 10% XV и 50% $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$. При обработке продукта озонирования водой выделено небольшое кол-во бензальдегида. Эти результаты указывают, что VII состоит из смеси в-в типа IV и V. Присоединение Br_2 к VII приводит к неустойчивому в-ву, легко теряющему HBr. Попытки приготовить Mg-органич. соединение из VII привели к устойчивому аморфному твердому соединению, содержащему Mg. При щел. гидролизе VII получено маслообразное в-во неизвестного строения и следы XV. XI и β-этоксистирол (XXII) приготовляют из I и алкоголятов Na или K в соответствующих спиртах, выходы 70—80%. β-*н*-Бутокси-

стирол (XXIII) получают применяя *н*-C_4H_9ONa, выход 74%, т. кип. 139—139,5°/19 *мм*, n_D^{20} 1,5381, d_4^{20} 0,940. При перегонке остатка от выделения XXIII получают *н*-бутилаль фенилацетальдегида (т. кип. 107—108°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4763; d_4^{20} 0,929), идентифицированный гидролизом в фенилацетальдегид (XXIV). К р-ру XI или XXII в двойном объеме абс. эфира при —25 и —15° прибавляют по каплям теоретич. кол-во Br_2 и получают II. К ~0,5 *М* р-ру *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH при сильном перемешивании быстро прибавляют 95% теоретич. кол-ва эфир. р-ра II, поддерживая т-ру ниже 35°, а затем перемешивают при ~20° 4 часа. Смесь выливают в воду, экстрагируют эфиром, отгоняют р-ритель, остаток быстро перегоняют в вакууме (2 *мм* и ниже) и получают III; VII, выход 75%, т. кип. 89—97°/1 *мм*, n_D^{25} 1,585—1,590; бромэтоксистирол, выход 63%, т. кип. 85—95°/1 *мм*, n_D^{25} 1,568, и ~3% VIII. Эфир. р-р VI прибавляют к 4-кратному избытку порошка KOH или NaOH в эфире (1 *л* эфира на 1 моль щелочи) при сильном перемешивании (без охлаждения) и получают VII, выход 60—72%. Бромируют XXIII в р-ре CS_2 при —20°, р-ритель отгоняют, а остаток IX медленно нагревают в токе N_2 при давл. 2 *мм*, причем происходит выделение газа, достигающее максимума при 90° и увеличение давления. Затем давление падает до первоначального значения и при 138—147° перегоняется X, выход 63%, т. кип. 114,5—115,5°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,5612, d_4^{20} 1,274. При аналогичном гидролизе VI с выходом 75—86% получают неразделимую смесь монобромидов и VIII (т. кип. 99—106°/2 *мм*). Эфир. р-р 0,11 моля VI выливают в 200 *мл* абс. CH_3OH, содержащего 0,11 моля порошка безводн. K_2CO_3, смесь оставляют стоять 12 час. при 20°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром и получают XIII, выход 75%, т. кип. 89—91°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5409. Аналогичный опыт в отсутствие K_2CO_3 (3 дня, ~20°) дает XIII с выходом 57%. К р-ру 10 *г* XI в 50 *мл* абс. эфира при —20° прибавляют теоретич. кол-во Br_2, выливают смесь в перемешиваемый р-р 10 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* воды при 0°, перемешивают 2 часа, отделяют эфирный слой и получают VIII, выход 48%, т. кип. 82—85°/2 *мм*, n_D^{25} 1,5750. При бромировании XXIV в $CHCl_3$ в присутствии $CaCO_3$ не получено индивидуальных продуктов. При прибавлении 0,1 *г* VIII к 50 *мл* холодного насыщ. р-ра XVII в C_2H_5OH р-р становится кислым и медленно выделяется в-во, по составу отвечающее 2,4-динитрофенилгидразону XIX, т. пл. 135—136° (из сп. с последующим нагреванием с петр. эф.). Аналогично проходит р-ция VIII с XVII в CH_3OH; 2,4-динитрофенилгидразона т. пл. 147—148°. При кипячении VIII с спирт. р-ром XVII, содержащим немного конц. HCl, получают XVIII, т. пл. 297—300°. Из маточного р-ра выделяют небольшое кол-во этокси-2,4-динитрофенилгидразина. В подобных условиях VII дал аналогичные результаты. Смесь 0,023 моля VII, 0,11 моля XX, 10 *мл* диоксана и 3 капель конц. H_2SO_4 оставляют при ~20° на 10 дней, обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, отгоняют р-рители в вакууме, остаток экстрагируют эфиром и после перегонки получают XXI, выход 47%, т. кип. 120—125°/1 *мм*, т. пл. 47—48° (из 50%-ного сп.). В. А.

9746. Реакции галоидметаллалкоголятов. I. Реакции галоидмагнийалкоголятов диарилкарбинолов со сложными эфирами. Лапкин И. И., Лапкина О. М. Ж. общ. химии, 1955, 25, № 2, 298—304

Исследовалась р-ция $Ar_2CHOMgX$ со сложными эфирами. Исходный карбинол (1 моль) растворялся в 3-кратном объёме сухого эфира и по добавлении к нему RMgX приливался сложный эфир (1 моль) в 3-кратном объёме эфира, после нагревания (3 часа) смесь разлагалась водой и 10%-ной CH_3COOH, эфирный слой промывался 10%-ным р-ром соды и водой, сушился Na_2SO_4 и разгонялся. Продуктами р-ций в случае незамещ. и моноортозамещ. Ar с $HCOOC_2H_5$ были Ar_2CHX (I) и $(Ar_2CH)_2O$ (II) (при повышении электроотрицательности Ar увеличивался выход I). Перечисляются Ar, X, выход в % I и II (разница — карбинол): фенил, Cl, 61, 22; фенил, Br, 100, —; *n*-толил, Cl, 33, —; *n*-толил, Br, 60, —; *о*-толил, Cl, 90, —; *о*-толил, Br, 100, —; α-нафтил, Cl, 100, —; α-нафтил, Br, 100, —. Ди-ортозамещ. арилы в этой р-ции образуют диарилметаны (для магнийхлор- и магнийбромдимезитилкарбинола получено 100% димезитилметана). В работе показано влияние структуры сложного эфира в р-ции с $(C_6H_5)_2CHOMgX$ на выход I и II (перечисляются X, эфир, выход в % I и II ($Ar = C_6H_5$)): Br, диэтилсукцинат, 9, 91; Br, диэтилмалонат, 21, 79; Br, диэтилоксалат, 100, —; Br, диэтилсульфат, 4, 96; Br, этилбензоат, —, 2; Br, этилацетат, 1,5, —; Cl, этилацетат, 0,2, —. В. Ф.

9747. Реакции галоидметаллалкоголятов. II. Реакции галоидмагнийалкоголятов первичных ароматических, вторичных и третичных жирноароматических спиртов со сложными эфирами. Лапкин И. И., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 3, 536—539

Галоидмагнийалкоголяты (ГМ) бензилового спирта при взаимодействии со сложными эфирами образуют галоидные бензилы и бензиловые эфиры к-т, ГМ вторичных и третичных жирноароматич. спиртов образуют галоидопроизводные и непредельные углеводороды, ГМ борнеола образуют только сложные эфиры. Результаты опытов (перечисляются реагирующие в-ва, выходы в % галоидопроизводного, сложного эфира и углеводорода): $C_6H_5CH_2OMgBr$ (I) и этилформиат (II), 49, 24, —; $C_6H_5CH_2OMgJ$ (III) и II, 49, 38, —; I и диэтилоксалат (IV), 55, 25, —; III и IV, 56, 24, —; $C_6H_5CH_2OMgCl$ и IV, 11, 57, —; I и диэтилмалонат (V), —, 100, —; III и V, 4, 96, —; I и диэтилсукцинат (VI), 3, 91, —; III и VI, 7, 84, —; $(C_6H_5)(C_4H_9)\cdot CHOMgBr$ (VII) и II, 56, —, —; VII и IV, 52, —, 27; $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)(C_3H_7)CHOMgBr$ и IV, 22, —, 57; $(C_6H_5)(CH_3)_2COMgBr$ и II, 20, —, 80; $(C_6H_5)(C_2H_5)_2COMgBr$ и II, 10, —90; броммагнийборнилат и IV, —, 90, —; иодмагнийборнилат и IV, —, 92, —. Впервые получены пропил-α-нафтилкарбинол (указываются исходные в-ва в синтезе через магнийорганич. соединения, выход в %, константы): α-$C_{10}H_7MgBr$, C_3H_7CHO, —, т. кип. 133—134°/3 *мм*, d_4^{20} 1,0710, n_D^{20} 1,5992, фенил-(2-этоксинафтил-1)-карбинол (VIII) (бромистый β-этоксинафтилмагний, C_6H_5CHO, 40, т. пл. 180—181°), ди-(2-метоксинафтил-1)-карбинол (IX) (бромистый β-метоксинафтилмагний, II, 50, т. пл. 154°) и ди-(2-этоксинафтил-1)-карбинол (X) (бромистый β-этоксинафтилмагний, II, 78, т. пл. 157°). Попытки перенести фенил-(2-метоксинафтил-1)-карбинол, VIII и X в соответствующие бромиды действием II и IV на их броммагнийкарбиноляты к успеху не привели. При кипячении 3 часа IX в эфире с IV образовался ди-(2-метоксинафтил-1)-метиловый эфир, выход 40%, т. пл. 265—266° (из CH_3OH). В. Ф.

9748. О реакции коричного спирта с формальдегидом. Бетс, Эссен (On the reaction of cinnamyl alcohol with formaldehyde. Beets M. G. J., Van Essen H.), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 2, 98—112 (англ.)

Изучалась катализируемая к-тами р-ция CH_2O (I) с *транс*-коричным спиртом (II) (т. пл. 31). Из сложной смеси продуктов р-ции выделены (с низким выходом) 2-оксиметил-1-фенилпропандиол-1,3 (III), 5-(α-окси-

бензил)-*м*-диоксан (IV), как продукт р-ции I с III, и 4-фенил-5-циннамил-*м*-диоксан (V). Образование V авторы считают следствием конденсации промежуточного 4-фенил-5-оксиметил-*м*-диоксана и II с отщеплением I. Аналогично из индена и 1-фенилпропандиола-1,3 в присутствии H_2SO_4 образуется в-во с т. пл. 115—116°, вероятно, 1-фенол-3-(инденил-2)-пропанол-1. Обработкой II 25%-ной H_2SO_4 (3 мин., 105°) получен, кроме продуктов полимеризации, дикоричный эфир (VI), выход 12%, т. пл. 43,3—43,8°, повидимому, *транс*-конфигурации (судя по УФ-спектру). Строение IV обосновывается его УФ-спектром, строение V доказывается рядом превращений. Р-ция II с параформальдегидом в конц. HCOOH ведет не к III, а к V, полимерным продуктам и 1-окси-2-оксиметил-1,5-дифенилпентену-4, охарактеризованному превращением в 4-фенил-5-(3′-фенилпропил)-*м*-диоксан (VII), полученный также из V. Из III и I в разб. H_2SO_4 выделен IV, в виде бензоата (VIII). Данные УФ-спектров (приведены кривые) для II, V и VII — в *н*-октане, для IV, IX и X — в циклогексане (перечислены в-во, $\lambda_{макс}$ $m\mu$, $\lg \varepsilon_{макс}$ в скобках, $\lambda_{мин}$ $m\mu$, $\lg \varepsilon_{мин}$ в скобках): II, 250, 285 (4,237, 3,091), 225, 280 (3,664, 3,070); VI, 255, 285 (4,533, 3,390), 280 (3,387); IV, 255 (1,608), 230 (0,987); VIII, 230, 265, 275 (4,101, 2,924, 2,945), 255, 270 (2,871, 2,909); V, 250, 285 (4,284, 3,177), 255 (3 686); VII, 260 (2,460), 230 (1,543). Нагревают 90–95° (7 час.) 8,3 моля I (37%-ный р-р), 48 *г* H_2SO_4 и 3 моля II, экстрагируют C_6H_6 и получают 526 *г* неочищ. в-ва, из которых 263 *г* быстро перегоняют в вакууме; выделяют фракции: (а) 67 *г*, т. кип. 114—142°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,5254 — 1,5366, и (б) 74 *г*, т. кип. 142—200°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,5408 — 1,5768. Фракцию (б) растворяют в равном объеме спирта, охлаждают и получают V, выход 12%, т. пл. 83,3—84,3° (из сп.). Из фракции (а) бензоилированием в C_6H_6 и пиридине получают VIII, выход 6%, т. пл. 92,1—94,4° (из сп.). Омылением 11 *г* VIII получают 6,5 *г* IV, т. кип. 132°/0,6 *мм*, n_D^{20} 1,5412. Нагревают при 45—47° 263 *г* неочищ. в-ва (см. выше) в 1029 *г* $(CH_3CO)_2O$ с 25 *г* безводн. $ZnCl_2$ в 100 *г* CH_3COOH до окончания р-ции; получают триацетат III, выход 40%, т. кип. 170°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,4890, который омыляют в III, т. пл. 76,6—77,0° (из бзл.-сп.), трибензоат, т. пл. 103,6—104,1° (из бзл.-сп.). Из 0,05 моля III, 5,5 *г* 37%-ного водн. р-ра I и 0,35 *г* H_2SO_4 (100°, 5 мин.) получают IV, идентифицированный в виде VIII (0,2 *г*). К 3 молям II и 1,5 моля параформальдегида прибавляют при 60° смесь 49 *г* H_2SO_4 и 40 *г* воды и перемешивают (90—95°, 2 часа); выход V 24,5%. Бромированием V превращают в 4-фенил-5-(1′,2′-дибром-3′-фенилпропил)-*м*-диоксан, т. пл. 172—172,3° (из сп.). Нагревают (100°, 4 часа) в вакууме 14 *г* V с 1 *г* *n*-толуолсульфокислоты в 124 *г* $(CH_2OH)_2$, непрерывно удаляя образующийся диоксолан, получают 2-оксиметил-1-(2′-оксиэтокси)-1,5-дифенилпентан-4, выход 64%, т. пл. 122—122,5° (из CCl_4). При гидрировании V (скелетный Ni, 20°, 35 *ат* H_2) образуется VII, т. кип. 166°/0,4 *мм*, т. пл. 32,0—32,5° (из сп.), n_D^{20} 1,5568, d_4^{20} 1,0831, 0,25 моля V в 560 *г* спирта гидрируют (скелетный Ni, 90—100°, 50—60 *ат*, 13 час.) после поглощения 9 молей H_2 получают 2-оксиметил-1,5-дициклогексилпентан (IX), т. кип. 175°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4901, d_4^{20} 0,9354; 3,5-динитробензоат т. пл. 67—67,5° (из петр. эф.). Р-р 20 *г* VII в 23 *г* (*изо*-$C_4H_9)_2$CHOH медленно прибавляют к кипящей суспензии 7,4 *г* Na в 85 *г* толуола; выход 2-оксиметил-1,5-дифенилпентана (X) 88,8%, т. кип. 170°/0,6 *мм*, n_D^{20} 1,5584, d_4^{20} 1,0290. К 13,8 *г* K_2CO_3 в 268 *г* воды прибавляют 2 моля $C_6H_5(CH_2)_2CHO$, размешивают (20 мин., 40° и 1 час, 98°), охлаждают, экстрагируют C_6H_6; после перегонки фракцию 150—230°/3 *мм* (65 *г*) гидрируют в 300 *г* спирта (скелетный Ni, 18°, 35 *ат* H_2), получают 44 *г* X, т. кип. 165°/0,4 *мм*, который затем гидрированием превращают в IX, т. кип. 159°/0,6 *мм*. Размешивают (18 час., 20—30° и 30 мин., 50°) 2,24 моля II с 2,3 моля параформальдегида в 500 *г* 95%-ной HCOOH, экстрагируют C_6H_6, продукт р-ции (360 *г*) омыляют NaOH в спирте и получают 296 *г* в-ва; после перегонки из фракции при 199—209°/0,6 *мм* выделяют V, из фракции при 209—222°/0,6 *мм* после гидрирования и обработки I в присутствии H_2SO_4 получают VII. Все т-ры плавления исправлены. А. Т.

9749. Декарбонилирование ароматических альдегидов. Тацута, Отии (芳香族アルデヒド類のカルボニル基離脱反應·立田晴雄，落井靖子)，日本化學雜誌，Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 7, 719 (япон.)

При нагревании р-ров ароматич. альдегидов в C_6H_6 в присутствии 5 молей безводн. $AlCl_3$ частично происходит декарбонилирование с образованием: из пиперонала (I) — пирокатехина (II), из ванилина (III) — гваякола (IV), из *n*-оксибензальдегида (V)—фенола (VI). Наряду с II, IV и VI образуются значительные кол-ва антрацена (VII). При проведении р-ции в $C_6H_5NO_2$ из I образуется с выходом 59% протокатеховый альдегид. К охлажд. р-ру 5 *г* I в 50 *мл* безводн. C_6H_6 медленно прибавляют 25 *г* $AlCl_3$, нагревают 2 часа при 80°, добавляют 300 *мл* 10%-ной HCl, бензольный слой выпаривают, отделяют 5,9 *г* VII, маточный р-р и солянокислый слой извлекают эфиром, из вытяжки выделяют II, выход 74%. Аналогично из 5 *г* III получают VII (2,6 *г*), IV, выход 15% и II, выход 14% (выделен из солянокислого слоя экстракцией эфиром). Из 5 *г* V получают 2,9 *г* VII и VI, выход 54%. Л. Я.

9750. Стереоизомеры коричного альдегида и бензилиденацетона. Шинц (Stereoisomers of cinnamic aldehyde and benzylidene acetone. Schinz H.), Drug and Cosm. Ind., 1955, 76, № 3, 332—333, 417—418 (англ.)

Избирательным гидрированием соответствующих ацетиленовых соединений в присутствии большого кол-ва катализатора впервые получены *цис*-изомеры важных для парфюмерной промышленности коричного альдегида (I) и бензилиденацетона (II). Применение малых кол-в катализатора замедляет р-цию и увеличивает время контакта с металлом образующихся *цис*-I и *цис*-II, которые в этих условиях легко изомеризуются в *транс*-формы. *Цис*-I и *цис*-II чувствительны к к-там и при получении из них карбонильных производных в обычных условиях дают производные, отвечающие *транс*-изомерам. С фенилсемикарбазидом *цис*-I дает *цис*-фенилсемикарбазон, в то время как *цис*-II присоединяет по двойной связи вторую молекулу основания. *Цис*-II устойчив по отношению к щелочам; при повышенной т-ре *цис*-I и *цис*-II превращаются в *транс*-изомеры. 2—3 *г* 4-фенилбутин-3-она-2 гидрируют в присутствии 0,8—1,2 *г* 5%-ного $Pd/CaCO_3$ 30—40 мин. и получают *цис*-II, т. пл. —21,5— —20,5°, т. кип. 67—68°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5649; d_4^{20} 1,0152. УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 280 $m\mu$ ($\lg \varepsilon$ 4,0); семикарбазон, т. пл. 177,5°, фенилсемикарбазидофенилсемикарбазон, т. пл. 193°. Фенилпропаргиловый альдегид гидрируют в присутствии 350% (по весу) 8%-ного $Pd/CaCO_3$ и получают смесь *цис*- и *транс*-I, из которой чистый *цис*-I выделяют фракционированной перегонкой, т. кип. 67—69°/0,4 *мм*, n_D^{20} 1,5937, d_4^{20} 1,0436, УФ-спектр,

$\lambda_{макс}$ 284 *мμ* (lg ε 4,10); семикарбазон, т. пл. 196°, фенилсемикарбазон, т. пл. 187°. Запах *цис*-I и *цис*-II не отличается от запаха соответствующих *транс*-изомеров. В. А.

9751. **Самоконденсация гомофталевого альдегида.** Потс, Робинсон (The self-condensation of homophthalaldehyde. Potts K. T., Robinson Robert), J. Chem. Soc., 1955, July, 2466—2470 (англ.)

Установлено, что при действии водн. NaOH на изохинолинсульфотриоксид (I) образуется 2-фенилнафталиндиальдегид-2′,4 (II), а не изомерный 2-фенилнафталиндиальдегид-2′,5 (III), как принималось ранее (Baumgarten, Ber., 1935, 68, 1316). На основании прежних исследований (см. предыдущую ссылку) предполагается, что в первой стадии р-ции в результате щел. расщепления I, образуется гомофталевый альдегид (IV), 2 молекулы которого затем конденсируются в II. Строение II подтверждено восстановлением его по Кижнеру в 1-метил-3-*о*-толилнафталин (V) и встречным синтезом V следующим путем. β-Бензоил-α-толилпропионитрил (VI) превращают в соответствующий амид (VII) и метиловый эфир β-бензоил-α-*о*-толилпропионовой к-ты (VIII). Действием CH_3MgJ на VIII получают смесь 4-фенил-2-*о*-толилпентеновой-3 к-ты (IX) и γ-фенил-α-*о*-толил-γ-валеролактона (X). IX и X используют далее для получения V. При гидрировании IX с последующей циклизацией получают 1-оксо-4-метил-2-*о*-толил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (XI), который восстанавливают посредством $LiAlH_4$ в 1-окси-4-метил-2-*о*-толил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (XII). Дегидрирование XII над Pt/C приводит к V. Одновременным восстановлением и циклизацией при помощи смеси H_3PO_4, HJ (к-ты) и красного фосфора X переводят в 1-метил-3-*о*-толил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (XIII), который при дегидрировании дает V. Сделана попытка подтвердить строение II другими путями, но они не привели к положительным результатам. Так *о*-толилянтарный ангидрид (XIV) не конденсируется в C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ в различных условиях, а превращается в 7-метилинданон-3-карбоновую-1 к-ту (XV) в результате внутримолекулярной циклизации. XV при восстановлении по Клемменсену превращается в 7-метилинданкарбоновую-1 к-ту (XVI), т. пл. 107° (из воды), а при декарбоксилировании (нагревание с бронзой в хинолине) дает 4-метилинданон-1 (XVII), т. пл. 95—96°. I, т. пл. 251—255°, получают по ранее описанному методу (Baumgarten, Olshausen, Ber., 1931, 64, 925) с тем лишь изменением, что осадок I отфильтровывают через 5 мин. во избежание загрязнения хлоргидратом изохинолина, который выпадает при более длительном стоянии. 4,2 *г* I нагревают 5 мин. с 4,8 *г* NaOH в 50 *мл* воды и получают II, выход 1,2 *г*, т. пл. 126° (из водн. CH_3OH); *бис*-фенилгидразон, т. пл. 198—200° (из $C_5H_{11}OH$); диоксим, т. пл. 199° (из водн. сп.). 1,6 *г* II, 30 *мл* $(CH_2OH)_2$, 6 *мл* 90%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 3 *г* NaOH кипятят 1 час и затем нагревают еще 1 час при ~200°. После добавления воды эфиром извлекают V, т. кип. 118—120°/0,05 *мм*; комплекс с 1,3,5-тринитробензолом (XVIII), т. пл. 108—109° (из CH_3OH). 8,7 *г* VII гидролизуют кипячением со смесью 80 *мл* 2 н. NaOH и 80 *мл* спирта до прекращения выделения NH_3, большую часть спирта отгоняют и к фильтрату приливают 50 *мл* воды и избыток 3 н. HCl. Вязкий осадок (А) растворяют в миним. объеме CH_3OH и метилируют CH_2N_2 в эфире, через 2 часа (~18°) удалением р-рителя выделяют VIII, выход 50%, т. пл. 90° (из водн. CH_3OH). Если А кристаллизуют из лед. CH_3COOH, то получают 4-фенил-2-*о*-толилбутен-3-олид, т. пл. 248°. К 28,2 *г* VIII в эфире прибавляют CH_3MgJ (из 3,4 *г* Mg), обычным путем после разложения HCl (к-той) получают эфирный р-р IX и X. Извлечением р-ром Na_2CO_3 выделяют IX, выход 7,2 *г*, т. кип. ~200°/1 *мм*, т. пл. 117° (из CH_3OH); метиловый эфир (получен действием CH_2N_2), т. кип. 145—147°/0,5 *мм*, n_D^{23} 1,6610; выход X 5,0 *г*, т. пл. 120° (из CH_3OH или петр. эф.). 5,0 *г* IX гидрируют над Pt (из PtO_2) (обычная т-ра и давление), выход β-фенил-α-*о*-толилвалериановой к-ты (XIX) 88%, т. кип. 195°/1,5 *мм*, т. пл. 69—70° (из петр. эф.); метиловый эфир, т. кип. 145° (т-ра бани)/1,5 *мм*, n_D^{23} 1,4260. 7,6 *г* XIX циклизуют действием (72 часа) 20 *мл* безвод. HF и получают XI, выход 50%, т. кип. 147—150°/05 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 279—280° (из ацетона). 2,3 *г* XI восстанавливают при помощи 3,5 *г* $LiAlH_4$ в эфире (30 мин.), выход XII 65%, т. кип. 162°/0,5 *мм*. 0,6 *г* XII дегидрируют нагреванием (2 часа, 270—310°) с 0,5 *г* Pd/C в токе N_2 и получают V, который определяют в виде XVIII, т. пл. 108° (из сп.); не дает депрессии с в-вом, полученным как описано выше, и аналогичен с ним по ИК-спектру. Смесь 4,1 *г* X, 20 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,75), 2,0 *г* J_2 и 4,0 *г* красного Р нагревают (72 часа, 160—170°), разбавляют водой и эфиром извлекают XIII, выход 64%, т. кип. 155°/1,5 *мм*, n_D^{23} 1,5880. XIII дегидрируют аналогично XII и получают V; XVIII, т. пл. 108—109° (из CH_3OH). К *о*-толиденацетофенону (XX) (Weygand, Schächer, Ber., 1935, 68, 227) (выход 92%, т. кип. 152°/0,5 *мм*) присоединяют HCN в присутствии CH_3COOH и получают VI, выход 73%, т. пл. 89° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 163—164° (из CH_3OH). Если на XX действуют KCN в спирте в отсутствие CH_3COOH, то получают 3-циано-1,6-дифенил-3,4-ди-*о*-толилгександион-1,6, т. пл. 246° (из водн. CH_3COOH). К 10 *г* VI в 50 *мл* CH_3COOH добавляют (15 мин.) 10 *мл* конц. H_2SO_4 и через 1 час получают VII, выход 82%, т. пл. 161° (из бзл.). Смесь 4,0 *г* XIV, т. кип. 141°/0,5 *мм*, т. пл 45—46° (из эф.), 6,0 *г* C_6H_6 прибавляют к 7,5 *г* $AlCl_3$ в 20 *мл* $C_6H_5NO_2$ и через 48 час. обычным путем получают XV, выход 50%, т. пл. 157—158° (из бзл.); ДНФГ, т. пл. 259—260° (из CH_3OH). В. З.

9752. **Реакция хлоранила с продуктами разложения азонитрилов.** Хаммонд, Лукас (The reaction of chloranil with the decomposition products from azonitriles. Hammond George S., Lucas George B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3249—3251 (англ.)

Исследована р-ция разложения *азо-бис*-диэтилацетонитрила (I) и *азо-бис*-изобутиронитрила (II) в толуоле или C_6H_5Cl, содержащих хлоранил (III). При нагревании I в толуоле в отсутствие III образуется тетраэтилсукцинонитрил (IV); в присутствии III получены IV, монобензиловый- (V) и ди-(3-циан-3-пентиловый)-(VI) эфиры тетрахлоргидрохинона; в C_6H_5Cl, содержащем III, выделены IV, выход 36,1%; VI, выход 4,6%, и моно-3-циан-3-пентиловый эфир тетрахлоргидрохинона, выход 51,5%, т. пл. 165°. При разложении II в толуоле образуется тетраметилсукцинонитрил (VII), выход 86%; в присутствии III—V, выход 3,4%, VII, выход 38,2%, моно- (VIII) и ди- (IX) 2-циано-2-пропиловые эфиры тетрахлоргидрохинона; выходы соответственно 28 и 3,8% (IX, т. пл. 166—167°); в C_6H_5Cl, содержащем III—VII, выход 42%; VIII, выход 26%, и IX, выход 3,3%. Строение V подтверждено бензилированием в дибензиловый эфир тетрахлоргидрохинона (X), полученный также бензилированием тетрахлоргидрохинона (XI). Предположено, что V образуется через молекулярный комплекс II и бензильного радикала. Р-р 0,015 моля I в 50 *мл* толуола кипятят 15 час., отгоняют р-ритель (т-ра < 50°) и получают IV, выход 73%, т. пл. 47—48° (из водн. сп.). Р-р

0,1 моля I и 0,01 моля III в 100 *мл* толуола кипятят 15 час., извлекают 5%-ным р-ром NaOH, экстракт подкисляют HCl и получают V, выход 16%; органич. слой перегоняют с паром и из дистиллата извлекают эфиром IV, выход 31%; из остатка выделяют VI, выход 45%, т. пл. 166—167° (из сп.). К кипящему р-ру 0,03 моля XI и 0,065 моля NaOH в 100 *мл* воды постепенно добавляют 0,07 моля $C_6H_5CH_2Cl$, кипятят 2 часа и получают X, т. пл. 172,5—173,8° (из сп.). Аналогично получают X из V. Д. В.

9753. Окисление тетрациклона азотной кислотой. Иейтс, Стаут (The oxidation of tetracyclone with nitric acid. Yates Peter, Stout George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5110—5115 (англ.)

При окислении тетрафенилциклопентадиенона (тетрациклона) (I) азотной к-той в диоксане получают 2,3-диокси 2,3,4,5-тетрафенилциклопентен-4-он-(II) и два диастереоизомера 2,5-диокси-2,3,4,5-тетрафенилциклопентен-3-она (III и IV) (см. Dilley, J. prakt. Chem., 1937, **149**, 183), что доказано изучением ИК- и УФ-спектров. При окислении смеси II, III и IV тетраацетатом свинца (V) получен β,γ-ненасыщ. лактон 4-окси-2,3,4-трифенил-2-бензоилбутен-3-овой к-ты (VI), что также подтверждено ИК- и УФ-спектрами. Структура III и IV доказана также окислением при помощи V, в обоих случаях образовался *цис*-дибензоилстильбен (VII). При попытке превратить II в III или IV при нагревании с конц. HCl (несколько капель) в диоксане получен 2-бензоил-3,4,5-трифенилфуран. При ацилировании при помощи $(CH_3CO)_2O$ в пиридине II превращается 2-окси-3-ацетокси-2,3,4,5-тетрафенилциклопентен-4-он (VIII). В II доказано *цис*-положение HO-групп. 15 *г* I в 30 *мл* диоксана и 2,7 *мл* 65%-ной HNO_3 в 4,5 *мл* диоксана нагревали на водяной бане (несколько минут), р-р вылит в холодную воду; получают II в виде вязкой массы, которая при растирании с водой затвердевает, из маточного р-ра добавлением CH_3OH выделяют еще II, общий выход 31%, т. пл. 190—191 (разл.; из смеси бзл.-лигр.). ИК-спектр (в $CHCl_3$) 2,80 и 5,86 μ; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в 95% сп.) 306 *мμ* (lg ε 4,06). III выделен из маточного р-ра упариванием и добавлением ацетона, выход 3,25%, т. пл. 231,2—231,8° (из изопропилового сп.), ИК-спектр (в $CHCl_3$) 2,81 и 5,67 μ; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в 95% сп.) 255 *мμ* (lg ε 4,162). Оставшийся маточный р-р разбавлен водой, экстрагирован C_6H_6; IV выделен добавлением петр. эфира к упаренной и охлажд. бензольной вытяжке, выход 9,9%, т. пл. 201—202° (разл.; из бзл. и водн. CH_3OH), ИК-спектр (в $CHCl_3$) 2,81 и 5,67 μ; УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в 95% сп.) 254 *мμ* (lg ε 4,125). Окислением смеси II, III и IV получен VI, т. пл. 110,5—112°, ИК-спектр ($CHCl_3$) 5,59 и 5,96 μ. УФ-спектр $\lambda_{макс}$ (в 95% сп.) 259,5 *мμ* (lg ε 4,306); аналогично из III и IV синтезирован VII, выход 51%, т. пл. 211,5—212°. ИК-спектр 6,03 μ, УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 256 *мμ* (lg ε 4,45). VIII получен при нагревании на водяной бане (3 часа) 1,5 *г* II, 20 *мл* пиридина и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выход 27%, т. пл. 144,2—145,2° (из водн. CH_3OH и смеси эф.-петр. эф.); УФ-спектр (95% сп.) $\lambda_{макс}$ 308 *мμ* (lg ε 4,06); ИК-спектр ($CHCl_3$) 5,83 μ. М. Л.

9754. Новый препаративный метод получения β-хлорэтилбензоата. Чигогидзе Л. П., Лагидзе Р. М., Сообщ. АН ГрузССР, 1955, **16**, № 6, 443—446.

Показано, что при взаимодействии $AlCl_3$ с дибензоатом диэтиленгликоля (I) и дибензоатом триэтиленгликоля (II) получают β-хлорэтилбензоат (III) с выходом 71—88%. Действием хлористого бензоила на триэтиленгликоль в пиридине получают II, выход 77,6%, т. кип. 226—230°/1—1,5 *мм*, n_D^{20} 1,5353, d_4^{20} 1,1717. К 13 *г* I прибавляют в течение 45 мин. при перемешивании 6 *г* $AlCl_3$, подогревая для начала р-ции, по окончании ее прибавляют подкисленную воду, извлекают эфиром, промывают р-ром Na_2CO_3, водой; перегонка дает III, выход 88,5%, т. кип. 100—102°/1—2 *мм*, n_D^{20} 1,526, d_4^{20} 1,1953. Аналогично получают III из II, выход 71—72%. В. Е.

9755. Получение 2-этоксибензамида. Ионеску К. Н., Сельмичиу И., Никулеску В., Мурешану В., Илие Шт., Аврам Н., Хим. ж. Акад. РНР, 1954, **3**, 71—72

Описан метод приготовления амида салициловой к-ты (I), а также 2-этоксибензамида (II) с целью испытаний в качестве нового средства против ревматизма. Смесь 100 *г* метилсалицилата и 200 *г* 25%-ного р-ра NH_3 размешивают на холоду ~20 час. до полной гомогенизации. NH_3 отгоняют, выделяется I, выход 85—90%, т. пл. 138—140° (из водн., сп.). К спирт. р-ру C_2H_5ONa (из 1000 *мл* C_2H_5OH и 23 *г* Na) добавляют 137 *г* I и 156 *г* C_2H_5J, нагревают на водяной бане 6 час., спирт отгоняют, остаток выливают в 2500 *мл* дистилл. воды, получают II, выход 152 *г*, т. пл. 128°. Р. С.

9756. Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение VI. 1,3-ди-(диалкиламино)-пропиловые эфиры *п*-алкоксифенилуксусных кислот. Мнджоян А. Л., Мнджоян О. Л., Гаспарян О. Е., Докл. АН АрмССР, 1955, **21**, № 1, 33—36

Для изучения связи между строением и биологич. активностью синтезированы 1,3-(диалалкиламино)-пропиловые эфиры *п*-алкоксифенилуксусных к-т (I) и (II): $ROC_6H_4CH_2COOCH(CH_2NR_2)_2$, где I R = CH_3, II R = C_2H_5. Получены следующие I (перечисляются значения R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}, т. пл. оксалата): CH_3, 52,8, 185—187/14, 1,5010, 1,0289, 133—134; C_2H_5, 51, 189—190/14, 1,4974, 1,0137, 159—160; C_3H_7, 50, 177—178/13, 1,4966, 1,0068, 154—155; *изо*-C_3H_7, 55, 188—189/14, 1,4974, 1,0022, 149—150; C_4H_9, 46, 198—200/14, 1,4949, 0,9985, 156—157; *изо*-C_4H_9, 50, 197—198/14, 1,4951, 0,9446, 150—151. Получены следующие II: CH_3, 50, 185—187/14, 1,5050, 1,0375, 153—154; C_2H_5, 37,3, 184—186/13, 1,5024, 1,0289, 152—152; C_3H_7, 48,7, 195—196/14, 1,4926, 0,9904, 133—134; *изо*-C_3H_7, 43, 197—198/12, 1,4978, 1,0125, 146—147; C_4H_9, 48,3, 193—195/12, 1,4954, 0,9795, 143—144; *изо*-C_4H_9, 50, 198—200/15, 1,4850, 0,9533, 146—147. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 6719. А. Д.

9757. Факторы роста растений. VI. Арилоксипроизводные янтарной кислоты и родственные соединения. Жюлья (Facteurs de croissance végétale. VI. Sur des acides aryloxysucciniques et des corps apparentés. Julia Marc), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 4, 470—473 (франц.)

Разработан способ получения HOOCCH(OAr)-CH_2COOH (I) р-цией α-бромбутиролактона (II) с фенолятами с дальнейшим окислением образовавшихся арилоксилактонов $ArOCHCH_2CH_2OCO$ (III) в I. Строение I подтверждено на примере I (Ar-*м*-толил (IV)) независимым синтезом: присоединение *м*-крезола (V) к $C_2H_5OOCC\equiv CCOOC_2H_5$ или действие V в щел. среде на этиловый эфир хлормалеиновой к-ты ведет к этиловому эфиру *м*-крезоксифумаровой к-ты (VI), после гидрирования VI получен этиловый эфир IV, идентичный полученному этерификацией к-ты IV, синтезированной исходя из II. Синтез I присоединением фенолов к эфирам малеиновой (VII) или фумаровой к-т (Пат. США 2098190, 2120688) протекает негладко и только в случае V и метилового эфира VII привел

к получению метилового эфира **IV**. К р-ру C_6H_5ONa (0,1 моля в 100 *мл* абс. спирта) прибавляют при 0° 0,1 моля **II**, через 12 час. смесь кипятят 3 часа, прибавляют воду и выделяют **III** ($Ar = C_6H_5$), выход 45%, т. пл. 72° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получены другие **III** (перечисляются Ar, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. °C): *м*-толил, 43, 175/1, —; *o*-ClC_6H_4, 63, —, 70,5 (из бзл.-петр. эф.); *м*-ClC_6H_4, 47, 195/1, —; *n*-ClC_6H_4, 42, —, 75 (из бзл.-петр. эф.); *n*=Cl, *o*-$CH_3C_6H_3$, 53, —, 110, (из бзл.-петр. эф.); 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 64, —, 99 (из бзл.-петр. эф.); 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 71, —85,5° (из бзл.-петр. эф.); β-нафтил, 61, —, 136 (из водн. сп. или бзл.). К р-ру 0,01 моля **III** в 30 *мл* ацетона прибавляют 6,6 *мл* р-ра, содержащего 200 *г* CrO_3 в 1 *л* (Bowden и др., J. Chem. Soc., 1946, 39), через ~ 12 час. прибавляют воду и несколько капель CH_3OH, выделяют **I** (перекристаллизация из C_6H_6 с примесью спирта); получены следующие **I** (перечисляются Ar, выход в %. т. пл. в °C): C_6H_5, 52, 96, (из бзл.); *м*-толил, 49, 122 (из бзл.); *o*-ClC_6H_4, 54, 118; *м*-ClC_6H_4, 50, 131; *n*-ClC_6H_4, 53, 156; *n*-Cl, *o*-$CH_3C_6H_3$, 69, 142; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 50, 158; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 63, 190; β-нафтил (разб. р-р окислителя, без нагревания), выход мал, 144. Р-р 7 *г* этилового эфира феноксифумаровой к-ты в циклогексане гидрируют над Pd /$CaCO_3$, получен этиловый эфир **I** ($Ar = C_6H_5$), т. кип. 143°/0,5 *мм*; аналогично из **VI** получен этиловый эфир **IV**, т. кип. 137°/0,4 *мм* (синтезирован также этерификацией **IV**, выход 86%); из этилового эфира β-нафтоксифумаровой к-ты — этиловый эфир **I** (Ar = β-нафтил), т. кип. 174°/0,1 *мм*. К р-ру 0,2 *г* Na в 10,8 *г* **V** прибавляют 15 *г* метилового эфира **VII**, через 2 дня выделяют метиловый эфир **IV**, выход 51%, т. кип. 132—134°/0,4 *мм*. При омылении этилового эфира **IV** образуется не к-та **IV**, а **V** и фумаровая к-та. При гидрировании *м*-крезоксифумаровой к-ты со скелетным Ni образуется **V** и янтарная к-та. Все полученные **I** и **III** лишены или обладают очень слабой фитогормональной активностью. Часть V см. РЖХим, 1954, 25223. Я. К.

9758. **Факторы роста растений. VII. Эфиры γ-арилоксикротоновой и γ-арилоксивинилуксусной кислоты. Ж ю л ь я** (Facteurs de croissance végétale. VII. Sur des esters γ-aryloxy-crotoniques et des acides γ-aryloxy-vinylacétiques. J u l i a M a r c), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 4, 474—479 (франц.)

Получен ряд $ArOCH_2CH = CHCOOC_2H_5$ (**I**) р-цией фенолятов с $BrCH_2CH = CHCOOC_2H_5$ (**II**). Строение **I** подтверждено на примере $Ar = C_6H_5$ на основании его идентичности с в вом, полученным при этерификации $C_6H_5OCH_2$ CH=CHCOOH (РЖХим, 1953, 8441). Изучен также способ получения **I** и аналогичных нитрилов по схеме: эпихлоргидрин (**III**) + ArOH →$ArOCH_2CH(OH)$ CH_2Cl (**IV**)→$ArOCH_2CHOHCH_2CN$ (**V**)→$ArOCH_2CHOHCH_2$ $COOC_2H_5$ (**VI**) → $ArOCH_2CH(OCOCH_3)CH_2COOC_2H_5$ (**VII**)→ →I; V →$ArOCH_2CH(OCOCH_3)CH_2CN$ (**VIII**)→$ArOCH_2CH$= =CHCN (**IX**). При омылении **I** наблюдается перемещение двойной связи и образование $ArOCH = CHCH_2COOH$(**X**), что, в частности, подтверждается физ. свойствами **X** и образованием 2,4-динитрофенилгидразона $HOOCH_2CH_2$ CHO при действии 2,4-динитрофенилгидразина на **X**; при омылении **I** ($Ar = C_6H_5$ или *n*-ClC_6H_4) выделены также изомерные **X** лактоны Ar $OCHCH_2CH_2COO$ (**XI**). Строение **XI** подтверждается их нерастворимостью в р-ре $NaHCO_3$, ИК-спектрами, отсутствием двойной связи, способной присоединять H_2. Смесь 0,1 моля **II**, 0,1 моля фенола, 7 *г* KOH и 100 *мл* ацетона кипятят 3 дня, прибавляют воду, экстрагируют C_6H_6 **I** (перечисляются Ar, выход в %, считая на фенол, т. кип. °C *мм*): C_6H_5, 52, 115—120/0,7, 175—180/25; *м*-ClC_6H_4, 82, 127/1, *n*-ClC_6H_4, 85, 127/0,1; *n*-Cl *o*-$CH_3C_6H_3$, 72, 170—172/0,5, 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 93, 139/0,1; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 72, 147/0,1; β-нафтил, 100, 164/0,2. К 81,5 *г* 2,4-$Cl_2C_6H_3OH$ и 69 *г* **III** прибавляют 3 *мл* 2 н. NaOH, смесь нагревают 3 дня при 50°, добавляют равный объем CCl_4, избыток фенола отмывают 2 н. NaOH, выделяют **IV** (перечисляются те же показатели): 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 55, 150—155/0,4; C_6H_5, 59, 162/20; *м*-ClC_6H_4, 65, 140/1; *n*-ClC_6H_4, 56, 190—200/25, *n*-Cl-*o*-C_6H_3, 51, 164/0,5; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 73, 182/2; β-нафтил, 60, 180/2. К кипящему р-ру 66 *г* **IV** (Ar=2,4-$Cl_2C_6H_3$) в 100 *мл* CH_3OH постепенно прибавляют р-р 20 *г* KCN в 40 *мл* воды, смесь кипятят еще 1 час, перегонкой выделяют **V** (перечисляются Ar, выход в %, т. пл. °C): 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (в водн. сп.), 63, 86; C_6H_5, 73, 57 (из эф.-петр. эф.), т. кип. 160—170°/1 *мм*; *м*-ClC_6H_4, 81, 60 (из эф.-петр. эф.); *n*-ClC_6H_4, 76, 59 (из петр. эф.-абс. сп.); *n*-Cl-*o*-$CH_3C_6H_3$, 73, 54 (из эф.-петр. эф.); 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 70, 87 (из бзл.-петр. эф.); β-нафтил, 96, 142 (из сп.). Для превращения **V** в **VI** кипятят **V** со спиртом и H_2SO_4, а в случае Ar=C_6H_5 или β-нафтил со спиртом с небольшим кол-вом воды, насыщ. HCl (газом). Получены следующие **VI** (перечисляются Ar, выход в %, т. кип. °C/*мм*, т. пл. °C (из эф. петр. эф.): C_6H_5, —, 145—147/0,4, —; *м*-ClC_6H_4, 70, 143/0,05, —; *n*-ClC_6H_4, 70, 180/0,5, —; *n*-Cl-*o*-$CH_3C_6H_3$, 70, 160/0,1, —; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 67, —; 55; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 74; —, 61; β-нафтил, 93, —, 62. Нагревают 40 *г* **VI** (Ar=C_6H_5) с 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 1 час, получен **VII** (Ar=C_6H_5), выход 94%, т. кип. 140—150°/0,5 *мм*, который при перегонке с 4%-ным CH_3COOK превращается в **I** ($Ar = C_6H_5$), выход 70%, считая на **VI** (Ar=C_6H_5). Аналогично **VI**—**VII** получены **VIII**—**IX** (перечисляются Ar, выход в % и т. кип. °C/*мм* **VIII**, выход в % и т. кип. **IX**): C_6H_5, 95, 160/2, 75, 100—105/0,2; *м*-ClC_6H_4, 90, 170/1,5, 70, 129/0,1; *n*-ClC_6H_4 (т. пл. 63°), 43, 165/0,1, 76, 131/0,1; *n*-Cl-*o*-$CH_3C_6H_3$, 86, 180/0,5, 62, 143/0,1; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 77, 185/1,5, 38, 133/0,1; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 74, 190/1, 40, 155/0,1; β-нафтил, 99, —, (т. пл. 73°, из водн. сп.), 50, 165/0,1. Нагревают 5 мин. р-р 10 *г* **I** (Ar=*n*-ClC_6H_4) и 10 *г* KOH в 100 *мл* CH_3OH, выделяют **X** (Ar=*n*-ClC_6H_4). Получены следующие **X** (перечисляются Ar, выход в %, т. пл. °C): *м*-ClC_6H_4 90, 65 (из эф.-петр. эф.), т. кип. 145—150°/0,7 *мм*; *n*-ClC_6H_4, 61, 94 (из водн. сп.); *n*-Cl-*o*-$CH_3C_6H_3$, 35, 101 (из водн. сп.); 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 61, 113, (из лигр.); 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 70, 128 (из бзл.-петр. эф.); β-нафтил, 57, 105 (из бзл.-петр. эф). Масло, отделенное от кристаллов **X** (Ar=*n*-ClC_6H_4), и промывные воды от кристаллизации разбавляют водой, экстрагируют эфиром, при перегонке вытяжки (170—175°/0,5 *мм*) получено 2,5 *г* продукта, из которого после отделения примеси **X** (Ar=*n*-ClC_6H_4) р-ром $NaHCO_3$ выделен **XI** (Ar=*n*-ClC_6H_4), выход 1,15 *г* т. пл. 66° (из водн. сп.). При действии H_2 на **X**, (Ar=*n*-ClC_6H_4) над Pt (из PtO_2) в CH_3OH образуется γ-(4-хлорфенокси)-масляная к-та. Нагревают 5 мин. р-р 3 *г* **I** (Ar=C_6H_5) и 1,5 *г* KOH в 30 *мл* CH_3OH, прибавляют воду, подкисляют и экстрагируют эфиром **XI** (Ar=C_6H_5), выход 0,8 *г*, постепенно кристаллизуется, т. пл. 82° (из бзл.-петр. эф.). Нагревают 72 *г* β-нафтола, 76 *г* хлорацеталя, 11,5 *г* Na в 100 *мл* диэтиленгликоля (4 часа при 160°) и получают 1,1-диэтокси -2-(β-нафтокси)-этан (**XII**), выход 43%, т. кип. 170°/2 *мм*; при гидролизе **XII** образуется β-нафтоксиуксусный альдегид, выход 70%, т. кип. 145—150°/1,5 *мм*. Конденсацией **XII** с малоновой к-той в пиридине получена γ-(2-нафтокси)-кротоновая к-та, выход 45%, т. пл. 160° (из бзл.) Аналогично исходя из трихлорфенола получены 1,1-диэтокси-2-(2,4,5-трихлорфенокси)-этан, выход 50%, т. кип. 160—164°/2 *мм*, 2,4,5-трихлорфеноксиуксусный альдегид, выход 100%, т. кип. 155—160°/2,5*мм*, и γ-(2,4,5-трихлорфенокси)-кротоновая к-та, выход 55%, т. пл. 180° (из бзл.). Из полученных в-в значительной фитогормональной активностью обладают **VI**; нитрилы **VIII** и **IX** неактивны; **I** и **X** уступают соответствующим кротоновым к-там. Я. К.

9759. **Замещенные малононитрилы типа арил — $CH_2CX(CN)_2$. Уэстфал, Грешам** (Substituted malononitriles of the type aryl $CH_2CX(CN)_2$. Westfahl J. C., Gresham T. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2910—2912

Изучены свойства синтезированных ранее (РЖХим, 1955, 31582) замещ. малононитрилов общей ф-лы $ArCH_2$-$CH(CN)_2$ (А). Последние легко гидролизуются щелочами, а с NaOCl и NaOBr в щел. р-ре дают соответствующие галоидопроизводные $ArCH_2CR(CN)_2$ (Б), где R = Cl или Br, строение которых подтверждено на примере $C_6H_5CH_2CBr(CN)_2$ (I) гидролизом до $C_6H_5CH_2CHBrCOOH$ (II) и превращением II в DL-фенилаланин (III). С водн. KJ А, выделяют J_2 при перегонке с паром из щел. среды расщепляются с образованием соответствующего ароматич. альдегида. I испытан как бромирующее средство: при нагревании с циклогексеном (IV) в присутствии перекиси бензоила получен низкий выход 3-бромциклогексана (V). К р-ру 0,185 моля NaOCl при —7° добавляют 0,093 моля 2,5-$C_6H_3CH_2CH$-$(CN)_2$ в водн. р-ре 0,46 моля NaOH и получают 2,5-$C_6H_3CH_2CCl(CN)_2$, выход 85,1%, т. пл. 51,5—52,5° (из гексана-бзл.). Аналогично получены следующие Б (Ar, R, выход в %, и т. пл. в °С): C_6H_5, Cl 48,1, 90—91; I, 60,8, 119,5—120,5; мезитил, Cl, 84,3, 66,3—67,3; мезитил, Br, 84,6, 95,5—96,5; *n*-$CH_3OC_6H_4$, Br, 43,8, 59,5—60,5°. 8,5 ммоля I гидролизуют нагреванием 16 час. со смесью 4,0 *мл* конц. H_2SO_4, 20 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* воды, получают II, выход 92,8%. Действием водн. NH_3 на II (1 неделя, ~20°) получают III (осаждают при pH 6—7), выход 43,5°, т. разл. 275°; бензоильное производное, т. пл. 186,5—187,5° (из водн. сп.). Суспензию I в водн. щелочи, полученную как обычно, перегоняют с паром и из дистиллата эфиром извлекают C_6H_5CHO, выход 16%. Аналогично из Б (Ar=*n*-C_6H_4, R = Br) получают *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$, выход 15,4%. 3,1 ммоля I, 16 ммолей IV и 0,14 ммоля перекиси бензоила в 7 *мл* CCl_4 кипятят 13 час., перегоняют при 50°/0,05 *мм*, из дистиллата при 50°/130 *мм* отгоняют IV и CCl_4, перегонкой остатка с паром при 0,05 *мм* получают 0,11 *г* жидкости, содержащей 54,6 ± 2% V (определено с помощью спектрального анализа). В. З.

9760. **О 3,5-динитро-*n*-цимоле и некоторых близких соединениях. Квист** (Über das 3,5-Dinitro-*p*-Cymol und einige verwandte Verbindungen. Qvist Walter), Acta Acad. aboensis math. et phys., 1954, 19, № 12, 1—13 (нем.)

3,5-динитро-*n*-цимол (I) синтезирован из *n*-цимола (II) через 2-нитро-*n*-цимол (III), 2-амино-*n*-цимол (IV), 2-формамино-*n*-цимол (V), 3-нитро-2-формамино-*n*-цимол (VI), 3,5-динитро-2-формамино-*n*-цимол (VII), 3,5-динитро-2-амино-*n*-цимол (VIII). Из VIII через 2-бром-3,5-динитро-*n*-цимол (IX) получен 3,5-динитро-2 пиперидинцимол (X). Исходя из 2-бром-3-нитро-*n*-цимола (XI) через 2-бром-3-амино-*n*-цимол (XII) и 2,3-дибром-*n*-цимол (XIII) синтезирован 2,3-дибром-4,6-динитротолуол (XIV). 50 *г* технич. II нитруют при —10° (Kobe, Doumani, Ind. Eng. Chem., 1939, 31, 257), выход III 95%. При восстановлении III (см. ссылку выше) получен IV, выход 96%, т. кип. 108—110/8 *мм*. IV переводят (Kobe Doumani J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 562) в V, выход 75%, т. пл. 109,5—110° (из сп.). При нитровании 232 *г* V, подщелачивании и перегонке с перегретым паром получено 69,5 *г* 3-нитро-2-аминоцимола (XV) и 31 *г* 5-нитро-2-амино-*n*-цимола (XVI), т. пл. 68,5—69,5° (из сп.), из которого нагреванием с HCOOH получен 5-нитро-2-формамино-*n*-цимол, т. пл. 103—103,5° (из сп.). Нагреванием XV с HCOOH получен VI, выход ~100%, т. пл. 140—140,5° (из разб. сп.). Восстановлением XV Zn-пылью в щелочи получен 2,3-диаминоцимол (т. пл. 95,5—96° (из сп.)), из 267 *мг* которого с фенантренхиноном в горячей лед. CH_3COOH получено 519 *мг* 5-метил-8-изопропил-1,2; 3,4-дибензофеназина, т. пл. 181—182° (из толуола). 1 *г* VI перемешивают (1 час. 0°) с 15 *мл* дымящей HNO_3. при разбавлении водой получают 0,7 *г* VII, т. пл. 138—138,5° (из разб. сп.). Аналогично VII получают из XVI. 2,6 *г* VII нагревают 2 часа с 25 *мл* 5%-ной спирт. щелочи, разбавляют 300 *мл* воды, выделяют 2,1 VIII, т. пл. 85—86° (из разб. метанола). Смесь 1 *г* VIII, 40 *мл* спирта, 10 *мл* конц. H_2SO_4 диазотируют при 0° 0,3 *г* $NaNO_2$ в 1 *мл* воды, нагревают (30 мин., 100°), добавляют 500 *мл* холодной воды; р-р осадка в эфире промывают 2%-ным NaOH, эфир удаляют, получают I, т. пл. 81—81,5 (из разб. сп.). Смесь 1 *г* $K_2Cr_2O_7$, 2,5 *мл* воды, 5 *мл* конц. H_2SO_4 и 100 *мг* I нагрета (9,5 часа, 100°), вылита в 100 *мл* воды, получена 3,5-динитро-куминовая к-та, т. пл. 218—220° (из воды). 1,1 *г* VIII диазотируют в разб. H_2SO_4 при 0°, обрабатывают смесью 0,6 *г* KBr и 0,35 *г* Br в 1 *мл* воды, пербромид нагревают с CH_3COOH, получают 0,67 *г* IX, который нагревают 5 час. с 10 *мл* пиперидина, обрабатывают разб. HCl (к-той), выделяют 0,15 *г* X, т. пл. 104—104,5° (из сп.). Так же из 12,7 *г* XV получено 12,8 *г* XI, т. пл. 51—52° (из метанола). При нитровании 0,55 *г* XI получено 0,54 *г* IX. Р-р 5,4 *г* XI в смеси 80 *мл* спирта, 16 *мл* воды и 8 *мл* CH_3COOH кипятят 1 час с 8 *г* Zn-пыли, выпаривают, подщелачивают NH_3; в-во, экстрагированное петр. эфиром, диазотируют и бромируют обычным методом; выделяют 4 *г* XIII, при нагревании (2 часа, 100°) 2,2 *г* которого со смесью 10 *мл* дымящей HNO_3 и 20 *мл* конц. H_2SO_4 выделяют 0,2 *г* XIV, т. пл. 106—107° (из сп.). А. З.

9761. ***n*-Нитрозоанилин. Уилленз** (*p*-Nitrosoaniline. Willenz J.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2049 (англ.)

Показано, что описанный ранее (Fischer, Hepp, Ber., 1887, 20, 2474) метод синтеза *n*-нитрозоанилина (I) удается лишь в том случае, если р-цию вести в железном сосуде в присутствии $FeCl_3$. Тщательно размельченную смесь 16,25 *г* *n*-нитрозофенола, 81,25 *г* NH_4Cl, 162,5 *г* ацетата аммония, 17,5 *г* $(NH_4)_2CO_3$, 1,75 *г* $FeCl_3$ нагревают в железном тигле на водяной бане 45 мин., затем полученный продукт выливают в воду. Выпавший I растворяют в H_2SO_4 и высаживают NH_3, выход 34%, т. пл. 173—174° (из бзл.); монопикрат, т. разл. 166°. Л. П.

9762. **Исследование реакции сульфирования ароматических аминов. Скровачевская** (Badania nad sulfonowaniem amin aromatycznych. Skrowaczewska Zofia), Prace Wrocławsk. towarz. nauk, 1953, B, № 61, 1—54 (польск.)

См. РЖХим, 1955, 40119.

9763. **О действии аммиака и различных азотистых оснований на ароматические галогендинитросоединения. II. 4-бром-2,3-динитротолуол. Квист** (Über die Einwirkung des Ammoniaks und verschiedener Stickstoffbasen auf aromatische Halogendinitro-Verbindungen.— II. 4-Brom-2,3-dinitrotoluol. Qvist Walter), Acta Acad. aboensis. math. et phys., 1954, 19, № 1, 1—12 (нем.)

При действии аммиака и различных азотистых оснований на 4-бром-2,3-динитротолуол (I), вторичные амины реагируют с галоидом, а первичные и аммиак с 3-нитрогруппой. Из 35,5 *г* *n*-толуидина получено 37,3 *г* *n*-бромтолуола (II), т. кип. 181—183°. При нитровании (80—85°) 30 *мл* II (Kleene, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2259) выделено 7,4 *г* I, т. пл. 130—131° (из сп.). При восстановлении 0,493 *г* II, 1 *г* Zn-пыли в смеси 10 *мл* спирта, 1 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* воды и конденсации выделенного аммиаком в-ва с фенантренхиноном (III) получено 0,411 *г* 5-бром-8-метил-1,2; 3,4-дибензофеназина, т. пл. 314,5—315° (из толуола). Смесь 3,45 *г* I и 20 *мл* спирт. аммиака (насыщ. при 0°)

нагрета при 120—130° 5 час., получено 2,6 *г* 4-бром-2-нитро-3-аминотолуола (**IV**), т. пл. 53,5°—54,5° (из метанола). Р-р 1,5 *г* **I** и 4 *г* гидразингидрата в 10 *мл* спирта нагрет при 130—140° в автоклаве 5 час. и упарен; при растворении остатка в разб. аммиаке и подкислении HCl (к-той), видимо, получен 1-окси-4-бром-7-метилбензтриазол, т. разл. 212—213° (из 80% сп.). Смесь 1,1 *г* **I**, 0,9 *г* 33% водн. р-ра метиламина и 5 *мл* спирта нагрета 5 час. при 120—130° и вылита в воду; при насыщении эфирной вытяжки HCl-газом получен 1 *г* хлоргидрата 4-бром-2-нитро-3-метиламинотолуола, т. пл. 138,5—139° (разл.). Так же из 1 *г* **I** и 5 *мл* этаноламина получен хлоргидрат 4-бром-2-нитро-3-этаноламинотолуола, т. разл. 132—133,5°. 1,0 *г* **I**, 1,3 *г* бензиламина и 4 *мл* спирта нагреты 4 часа, смешаны с разб. HCl-к-той и экстрагированы эфиром; полученный насыщением эфирной вытяжки HCl-газом хлоргидрат разложен NaOH и амин экстрагирован эфиром, выделено 0,52 *г* 4-бром-2-нитро-3-бензиламинотолуола. К 1 *г* **I**, 0,8 *г* 33%-ного спирт. р-ра диметиламина и 8 *мл* спирта, нагретых 8 час. при 140—150°, добавлена разб. HCl-к-та; выделено 0,43 *г* **I** и, разбавлением маточного р-ра водой, 0,24 *г* 4-диметиламино-2,3-динитротолуола, т. пл. 85,5—86,5° (из сп.). Нагреванием 1 *г* **I**, 1 *мл* диэтиламина и 5 *мл* спирта (120—130°, 5 час.) и смешиванием с водой получен 4-диэтиламино-2,3-динитротолуол, т. пл. 75,5—76,5° (из сп.). Из 1 *г* **I** и 10 *мл* пиперидина, нагреванием 5 час. и подкислением разб. HCl (к-той) получен 4-пиперидино-2,3-динитротолуол, т. пл. 69—70° (из сп.). Смесь 1 *г* **I** и 6 *мл* морфолина нагрета 4 часа и смешана с разб. HCl-к-той, получен 4-морфолино-2,3-динитротолуол (**V**), т. пл. 117,5—118,5° (из сп.). При восстановлении **V** (как **II**) и обработке продукта **III** получен 5-морфолино-8-метил-1,2;3,4-дибензофеназин, т. пл. 230—231° (из CH_3COOH). 0,5 *г* **IV** диазотированы в сернокислом р-ре и смешаны с Br и KBr; из пербромида, разложенного CH_3COOH при нагревании (100°), получено в-во, т. пл. 70—75°, из которого нагреванием (2 часа, 100°) с конц. HNO_3 и разбавлением водой получено в-во, т. пл. 125—126,5° (из сп.). 1,15 *г* **IV** диазотировано в спиртово-сернокислом р-ре, нагрето (30 мин., 100°) и разбав. водой, получ. 0,96 *г* в-ва (**VI**), т. пл. 41—44°. Смесь **VI** и 10 *мл* конц. HNO_3 нагрета (6 час., 100°) и вылита в ледяную воду; получен 0,88 *г* смеси 4-бром-2,6-динитротолуола, т. пл. 88—89° (из сп.) и **I**. Сообщение I см. Qvist, Acta Acad. aboensis. Math. et phys, 1948, 16, 1. М. Т.

9764. **О конденсации хлораля с ацетилацетанилидом в присутствии уксуснокислого натрия. Декомб** (Sur la condensation du chloral avec l'acétylacétanilide en présence d'acétate de sodium. Décombe Jean), C. r. Acad. sci., 1953, **237**, № 4, 336—337 (франц.)

Ацетилацетанилид (**I**) конденсируется с хлоральгидратом (**II**) в присутствии CH_3COONa, образуя трихлорэтанолацетилацетанилид $CH_3COCH(CHOHCCl_3)CONHC_6H_5$ (**III**) (C. r. Acad. sci., 1951, **233**, 258). 44,25 *г* **I** в 120 *мл* спирта, 41,35 *г* **II** и 20 *г* CH_3COONa в 125 *мл* воды оставляют в открытой колбе на неделю; **III** промывают водн. спиртом, выход 63,8%; т. пл. 134°, при медленном нагревании т. пл. 115—120°. При 2-кратном избытке **II** выход **III** 77%. **III** гидролизуется 1 н. NaOH (5 молей) при нагревании. Р-р **III** в конц. H_2SO_4 после недели стояния выливают на лед, получают соединение (**IV**), т. пл. > 200° (разл.; из абс. сп.) т. разл. 230—235°; ди-*n*-нитробензоат **IV**, т. пл. 230°, **IV** гидролизуется 4 молями NaOH. В. В.

9765. **Антитуберкулезные препараты. IX. Некоторые аллильные и пропенильные производные *м*-аминофенола. Будешинский, Рочкова** (Antituberkulosní látky. IX. Některé allyl-a propenyl-deriváty *m*-aminofenolu. Buděšinský Zdeněk, Ročková Eva), Chem. listy, 1954, 48, № 3, 427—434 (чеш.)

Клайзеновской перегруппировкой аллилового эфира *м*-ацетамидофенола (**I**) (Arnold R., McCool J., Schultz E., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1023) получена смесь 2-окси-4-ацетамидоаллилбензола (**II**) и 2-окси-6-ацетамидоаллилбензола (**III**) и разработан метод их разделения. При метилировании **II** и **III** получены соответственно 2-метокси-4-ацетамидоаллилбензол (**IV**) и 2-метокси-6-ацетамидоаллилбензол (**V**), которые при гидролизе превращены в 2-метокси-4-аминоаллилбензол (**VI**) и 2-метокси-6-аминоаллилбензол (**VII**), а далее при действии цианамида дали 2-метокси-4-гуанидоаллилбензол (**VIII**) и 2-метокси-6-гуанидоаллилбензол (**IX**). Окислением **IV** получена 2-метокси-4-ацетамидобензойная к-та (**X**), а при окислении **V** — 2-метокси-6-ацетамидобензойная к-та (**XI**), чем доказано строение **II** и **III**. Высокую антитуберкулезную активность in vitro (125 *μг/мл*, т. е. активнее анетола) показал 2-окси-4-аминоаллилбензол (**XII**), полученный гидролизом **II**. Такую же активность имеет 2-метокси-4-аминопропенилбензол (**XIII**), полученный действием водн. щелочи на **IV**. In vivo (на мышах) **XII** не активен, а **XIII** испытывается. Кипячение 700 *г* **I** с 2,1 *кг* диметиланилина в атмосфере N_2 и разбавление 6 *л* петр. эф. приводит к смеси **II** и **III** (653,7 *г*) (после перекристаллизации из 40%-ной CH_3COOH). 643 *г* этой смеси р-рили в 4,5 *л* 1 н. NaOH и дробным прибавлением 0,5 н. H_2SO_4 получили 256,6 *г* **II**, т. пл. 164—165,5° (из воды), и 298,5 *г* **III**, т. пл. 158—159° (из водн. сп.; 1 : 1). Смесь 1 *г* **II** и 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ + 1 капля конц. H_2SO_4 нагревали 2 мин. (100°), получен 2-ацетокси-4-ацетамидоаллилбензол, т. пл. 105—106,5° (из водн. сп.; 1 : 1). Так же из **III** получен 2-ацетокси-6-ацетамидоаллилбензол, т. пл. 151—152° (из водн. сп.; 1 : 1). Кипячение (25 мин.) 10 *г* **II** с 35 *мл* HCl (1 : 1), разбавление 70 *мл* воды, нейтр-ция содой и экстрагирование эфиром привело к **XII**, выход 78%, т. пл. 127—128° (из водн. сп.). Также из **III** получен 2-окси-6-аминоаллилбензол, т. кип. 104°/0,75 *мм*. Действием 65,6 *г* $(CH_3)_2SO_4$ на водно-щелочной р-р 100 *г* **II** при —5 до —10° получен **IV**, выход 79,5%, т. пл. 85—87° (из водн. сп.; 1 : 1). Аналогично из **III** получен **V**, т. пл. 104—106° (из водн. сп.; 1 : 1). К кипящей суспензии 2 *г* **IV** в 80 *мл* воды постепенно прибавлено 8 *г* $KMnO_4$; получена **X**, т. пл. 170—172° (из воды). Аналогично из **V** получена **XI**, т. пл. 188° (из воды), которая при щел. гидролизе дает 2-метокси-6-аминобензойную к-ту, т. пл. 83—85° (из воды). Смесь 10 *г* **IV** и 20 *мл* HCl (к-ты) (1 : 1) кипятили 15 мин., р-р подщелочен 5%-ным р-ром соды, эфирный экстракт перегнан в присутствии гидрохинона, получен **VI**, выход 55,3%, т. кип. 103—104°/0,3—0,4 *мм*, n_D^{23} 1,5712, d_4^{23} 1,049. Из **V** аналогично получен **VII**, т. кип. 85—87°/0,4—0,5 *мм*, n_D^{23} 1,5691, d_4^{23} 1,054. При нагревании (160—170°, 2 часа) 10 *г* **IV** с 10 *мл* воды и 20 *г* NaOH после разбавления водой и экстрагирования эфиром получен **XIII**, выход 49%, т. кип. 110—115°/0,5—1 *мм*, т. пл. 67—68° (из водн. сп., 1 : 1). Смесь 21 *г* KOH, 150 *мл* этиленгликоля и 30,7 *г* **V** нагревали 2 часа при 170° и вылили в 1 *л* воды, после удаления р-рителя из эфирного экстракта остаток обработали $(CH_3CO)_2O$ с 1 каплей конц. H_2SO_4 и получили 2-метокси-6-ацетамидопропенилбензол (**XIV**), выход 22,1%, т. пл. 119—121° (из водн. сп.; 1 : 1). При гидролизе **XIV** водн. KOH (180°, 1 час) образуется 2-метокси-6-аминопропенилбензол, выход 73,5%, т. кип. 109—110°/1,4—1,5 *мм*, n_D^{20} 1,5943, d_4^{20} 1,064. Кипячением 5 час. 2,5 *г* **VI** в 22,5 *мл* спирта с 3 *г* спирт. р-ра HCl (0,19 *г*) и 1 *г* цианамида

получен VIII, т. пл. 130—133° (из бзл.). Так же VII превращен в IX, выход 35%, т. пл. 130—133° (из бзл.). Все т-ры плавления исправлены. Сообщ. VIII см. РЖХим, 1955, 37243. И. К.

9766. К изучению *о*-хинонов. VII. Хинонимиды как промежуточные продукты, возникающие при действии соли Фреми на ароматические амины. Хорнер, Штурм (Zur Kenntnis der *o*-Chinone. VII: Chinon-imide als Zwischenprodukte bei der Einwirkung des Fremyschen Salzes auf aromatische Amine. Horner Leopold, Sturm Karl), Chem. Ber., 1955, 88, № 3, 329—338 (нем.)

С целью выяснения процессов, ведущих к образованию меланина, изучено действие нитрозодисульфоната K (соль Фреми) (I) на первичные и вторичные ароматич. амины и получен ряд продуктов превращения, строение которых позволяет вывести некоторые заключения о хим. поведении первоначально образующихся *о*- или *п*-хинонимидов. *п*-Толуидин (II) в эфир. р-ре реагирует при встряхивании с водн. суспензией I в присутствии CH_3COONa (~ 20°, 5 мин.), образуя с выходом 95% (4-метиланил-1)-5-амино-2-метилбензохинона (III), темнокрасные призмы, т. пл. 148° (разл., из бзн.); монобензольное производное (IIIa), т. пл. 145°; моноацетильное производное, т. пл. 172°. Р-ция протекает по схеме: к первоначально образующемуся из II 2-имиду-1,5-метилбензохинона-1,2 (IV) в положение 1,4 системы HN=C—C=C—присоединяется вторая молекула II и возникающий продукт (V) под действием I дегидрируется до III. При хранении кислых р-ров III он разлагается, при гидрировании над скелетным Ni присоединяет 1 моль H_2 с образованием бесцветного р-ра, вновь окрашивающегося и регенерирующего III на воздухе. При гидрировании IIIa образуется дигидропроизводное, т. пл. 203°, дающее диацетат, т. пл. 187° (из CH_3OH). Строение III доказано кислотным гидролизом его N-*п*-толуолсульфоната (т. пл. 165°, из CH_3OH) до II и 5-(*п*-толуолсульфониламино)-2-метилбензохинона-1,4 (VI), т. пл. 186° (разл., из CH_3OH). Для сравнения VI синтезирован действием I на 1-метил-2-окси-4-(*п*-толуолсульфониламино)-бензол (получен из 2-окси-4-аминотолуола и *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в смеси эфира и пиридина (~ 20°, ~ 16 час.), выход 41%, т. пл. 121° (разл., из бзл.)) в водно-ацетоновом р-ре (через 10 мин. р-р извлекают эфиром, р-ритель удаляют, р-р остатка в CH_3OH выдерживают 2 дня при —20°). Восстановительное ацетилирование III (CH_3COOH + $(CH_3CO)_2O$, Zn, 100°, 3 часа) приводит к в-ву $C_{22}H_{24}O_5N_2$, т. пл. 165° (из CH_3OH). Аналогично II реагируют с I другие первичные амины с замещ. *п*-положением. 1,3,4-Ксилидин образует при действии I 2,4-диметиланил-1,5-амино-2,4-диметилбензохинон-1,4 (VII), выход 44%, фиолетово-черные иглы, т. пл. 137° (из циклогексана). Строение VII подтверждается сходством его УФ-спектра со спектрами III и хинонанила (приведены кривые поглощения). 1,2,4-Ксилидин (VIII) не дает с I определенных продуктов; повидимому, образующийся первоначально имид-4,5-диметилбензохинона-1,2 неспособен к дальнейшему 1,4-присоединению VIII. При р-ции I с *о*-толуидином образуется (2-метиланил-1) 4-метил-5-аминобензохинона-1,2 (IX), выход 24%, темнокрасные иглы, т. пл. 91—92° (из петр. эф.); строение IX подтверждается УФ-спектром (приведена кривая поглощения), низкий выход объясняется, повидимому, пониженной реакционной способностью промежуточного *п*-хинонимида. *м*-Толуидин реагирует с I, образуя смолистые продукты; 1,3,2-ксилидин (X) дает с I *м*-ксилохинонимид-1 (XI), выход 25%, *м*-ксило-*п*-хинон (XII), выход 40% (смесь XI и XII разделить не удалось, выход определен по анализу), и 2-нитрозо-*м*-ксилол, выход 6%. Образование XI подтверждает, что при р-ции I с первичными ароматич. аминами со свободным *п*-положением также первоначально образуются хинонимиды. Неспособность XI и XII к дальнейшему присоединению X объясняется пространственными препятствиями. Мезидин (амин с занятыми *орто*- и *пара*-положениями) при р-ции с I дает 2-нитрозомезитилен, выход 47%, т. пл. 122° (разл.). Химизм этой р-ции близок к химизму р-ции превращения фенолов в хиноны (см. РЖХим, 1955, 48881). Вторичные ароматич. амины—N-метиланилин (XIII) (эмульсия в 1%-ной CH_3COOH) и фентиазин (водно-ацетоновый р-р) образуют с I соответственно 4-(N-метиланилино)-бензохинон-1,2, выход 16%, т. пл. 139—140° (разл., из бзл.), и фентиазон (XIV) (выделен хроматографированием на Al_2O_3, р-ритель C_6H_6), т. пл. 164° (из бзл.); наряду с XIV образуется немного красно-коричневого в-ва с т. пл. 219° (из сп.). Образование XIV объяснено присоединением XIII к промежуточно получающемуся *о*-хинонметилимиду, дегидрированием продукта и гидролитич. отщеплением метиламина. Диметиланилин, метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, триэтиламин, *п*-толуолсульфанилид и *бис*-(*п*-толуолсульфонил)-*п*-фенилендиамин в вышеописанных условиях в р-цию с I не вступают. Часть VI см. РЖХим, 1955, 51946. Л. Я.

III R = $NC_6H_4CH_3$-*п*
V R = $\langle^{NHC_6H_4CH_3\text{-}п}_{H}$

9767. Гофмановская перегруппировка дифенилацетамида и β,β-дифенилпропионамида. Шиффово основание — новый побочный продукт при реакции Гофмана. Бензгидриламин из дифенилацетгидроксамовой кислоты. Рахман, Фарук (Hofmann rearrangement of diphenylacetamide and β,β-diphenylpropionamide. Schiff's base as a new by-product of the Hofmann reaction. Benzhydryl-amine from diphenylacethydroxamic acid. Rahman Aziz-ur, Farooq M. O.), Recueil trav. chim., 1954, 73, № 6, 423—430 (англ.)

Гофмановская перегруппировка $(C_6H_5)_2CHCONH_2$ (I) ведет к $(C_6H_5)_2CHNH_2$ (II) лишь при применении 8 молей KOH на 1 моль I KOH, в разб. р-рах (4 моля KOH на 1 моль I) образуется N-бензгидрилбензофенонимин (III), вследствие окисления II до бензофенона под действием BrO^-. При перегруппировке N-бензоилдифенилацетгидроксамовой к-ты (IV) по Лоссену и гофмановской перегруппировке $(C_6H_5)_2CHCH_2CONH_2$ (V) образуются нормальные продукты р-ции. К 0,32 моля KOH в 160—170 *мл* воды добавляют постепенно 0,048 моля Br_2 (0°) и 0,04 моля I, перемешивают 16 час., фильтруют, нагревают 20 мин. (80—90°), экстрагируют эфиром и выделяют II в виде хлоргидрата, выход 72%, т. пл. 293—294° (разл., из сп. + эф.); бромгидрат, т. пл. 270—271,5° (разл.); бензоильное производное, т. пл. 174—175°, ацетильное производное, т. пл. 151—152°; N-бензгидрил-N′-фенилмочевина, т. пл. 221—222°; N-бензгидрил-N′-α-нафтилмочевина, т. пл. 216—217° (все из сп.). Гофмановская перегруппировка V протекает аналогично при применении 7 молей KOH. $(C_6H_5)_2CHCH_2NH_2$ выделяют в виде хлоргидрата, выход 70%, т. пл. 262—263° (разл. из сп. + эф.); бромгидрат, т. пл. 205—207° (разл.); бензоильное производное, т. пл. 144—145° (из сп.); пикрат, т. пл. 211—212° (разл., из бзл.) К р-ру KBrO (из 0,012 моля Br_2, 0,0[illegible] моля KOH и 80 *мл* H_2O, 0°) добавляют постепенно 0,0[illegible] моля I, перемешивают 10 час. и отделяют выпавший III, выход 0,5—1 *г*, т. пл. 152—153° (из сп. + бзл.). При перемешивании 5 час. 1 *г* бензофенона с 1 *г* II в 100 *мл* 4%-ного р-ра KOH образуется небольшое кол-во III. К 0,025 моля $(C_6H_5)_2CHCOCl$ в 100 *мл* абс. эфира добавляют 2,75 *г* безводн. Na_2CO_3, 1,75 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 7 *мл* воды, выход дифенилацетгидрок-

самовой к-ты (**VI**) 71%, т. пл. 179—180° (из бзл.). **VI** дает цветную р-цию с $FeCl_3$. 2,2 *г* **VI** с избытком 5%-ного р-ра KOH и C_6H_5COCl дают **IV**, выход 62%, т. пл. 140—141°, с $FeCl_3$ не дают окрашивания. К кипящему р-ру 12,6 *г* KOH в 35 *мл* H_2O постепенно добавляют 1,6 *г* **IV**, кипятят 45 мин,. фильтруют и получают N,N'-дибензгидрилмочевину, выход 52%, т. пл. 271—272° (из сп.); из фильтрата выделяют **II** в виде хлоргидрата, выход 20%, т. пл. 288—290° (разл.). А. Ш.

9768. **Перегруппировка Ортона. Часть I. Приготовление и свойства N-бром- и N-хлор-2,6-диметилацетанилидов. Дьюар, Скотт** (The Orton rearrangement. Part I. Preparation and properties of N-bromo- and N-chloro-2,6-dimethylacetanilide. Dewar M. J. S., Scott J. M. W.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1845—1847 (англ.)

Взаимодействием 2,6-диметилацетанилида (**I**) с HOBr или HOCl в присутствии $KHCO_3$ синтезированы N-бром-(**II**) и N-хлор-(**III**) 2,6-диметилацетанилиды и исследованы их р-ции. При действии CH_3COOH, CCl_3COOH в хлорбензоле или кипячении с водой **II** перегруппировывается в 4-бром-2,6-диметилацетанилид (**IV**); при действии H_2SO_4 в $(CH_3CO)_2O$ в различных условиях **II** превращается в **I**, но в одном (неповторимом) опыте был выделен 2-метил-6-бромметилацетанилид (**V**). Ацилированием 2,6-диметиланилина (**VI**) бромацетилбромидом (**VII**) синтезирован N-бромацетил-2,6-диметиланилин, (**VIII**) в пиридине; эта р-ция не протекает, в то время как 2,6-диметилпропиоанилид (**IX**) получен действием пропионилхлорида (**X**) на **VI** в пиридине. Циклогексен (**XI**) легко бромируется **II** в присутствии перекиси бензоила (**XII**) с образованием 3-бромциклогексена (**XIII**), выделенного в виде пикрата 3-циклогексентиурония (**XIV**). **III** при кипячении в воде перегруппировывается в N-хлор-2,6-диметилацетанилид (**XV**), т. пл. 194° (из водн. сп.); действием других реагентов (см. выше) получена неразделимая смесь изомеров. К смеси 20 *г* **I** с 20 *г* $KHCO_3$ в 3 *л* воды добавляют (30 мин., 0°) 2 моля HOBr, размешивают 15 мин. и получают **II**, выход 60%, т. пл. 122—123° (из хлф.-петр. эф.). Р-р 10 *г* **II** в 50 *мл* лед. CH_3COOH или р-р 5 *г* **II** в 25 *мл* 0,6 н. р-ра CCl_3COOH в C_6H_5Cl оставляют в темноте ~ на 28 дней (проба на выделение J_2 из кислого р-ра KJ), или 1 *г* **II** добавляют к 50 *мл* кипящей воды и получают **IV** (выход с CH_3COOH 9,5 *г*), т. пл. 194—195° (из CH_3OH). Р-р 1 *г* **II** в 10%-ной смеси конц. H_2SO_4 с $(CH_3CO)_2O$ оставляют на дневном свету (проба на выделение J_2), выливают на лед и получают **V**, т. пл. 128—129° (из водн. сп.). К 2 молям **VI** постепенно добавляют 1 моля **VII** и получают **VIII**, выход 59%, т. пл. 150—151° (из CH_3OH). К холодному р-ру 1 *г* **VI** в 5 *г* пиридина добавляют по каплям 1,5 *мл* **X**, смесь выливают в разб. HCl и отделяют **IX**, выход 80%, т. пл. 121° (из CH_3OH или петр. эф.). К р-ру 2 *г* **II в** 50 *мл* **XI** добавляют следы **XII**, смесь кипятят (проба на выделение J_2), отделяют осадок, отгоняют **XI**, приливают петр. эфир, удаляют **I** хроматографированием на Al_2O_3, отгоняют р-ритель и получают **XIII**, который переводят в **XIV**, т. пл. 160—161° (из ацетона и петр. эф.). **III** получают аналогично **II** из 10 *г* **I**, 10 *г* $KHCO_3$ в 2 *л* воды и 2 молей NaOCl, выход 52%, т. пл. 112—113° (из хлф.). Д. В.

9769. **Дифениламидинирование карбоновых кислот. II Кирсанов А. В., Левченко Е. С., Иванова Ж. М.,** Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 4, 499—503

Исследовалась р-ция дифениламидинирования жирных и жирноароматич. α-окси и α-аминокислот, а также тио- и оксиаминокислот ароматич. ряда (ср. предыдущее сообщение РЖХим, 1955, 23696). Показано, что при взаимодействии гликолевой (**I**), молочной (**II**), миндальной (**III**) к-т с анилином (**IV**) в присутствии $SiCl_4$ (**V**) образуются соответствующие N,N'-дифениламидины (ДФА). Р-цией аминокислот (гликокола (**VI**), фенилглицина (**VII**)) с **IV** и **V** также получают их ДФА. Р-ция с тиогликолевой к-той (**VIII**) приводит к образованию ДФА уксусной к-ты (**IX**) с выделением H_2S. Из тиосалициловой к-ты (**X**) выделяют ДФА **X** (**XI**) и тетрафениламидин дитиосалициловой к-ты (**XII**), полученный также окислением ДФА **X** H_2O_2 в CH_3COOH (выход 75,2%). При метилировании **XI** получают ДФА *о*-метилмеркаптобензойной к-ты (**XIII**). Из *п*-аминосалициловой к-ты (**XIV**) получают ДФА **XIV**, а из бензиловой к-ты только анилид (выход 84,3%, т. пл. 174—176). Нагревают при 50° смесь 1,52 *г* **I**, 6,79 *г* **V**, 10 *мл* C_6H_5Cl (**XV**). Прибавляют (после прекращения выделения HCl) 18,6 *г* **IV**, нагревают 4 часа при 155—166°. Нейтрализуют Na_2CO_3, отгоняют с паром, осадок обрабатывают 1 н. HCl и р-р нейтрализуют Na_2CO_3, получают ДФА **I**, выход 68,6%, т. пл. 136—139° (из сп.). Аналогично получают ДФА **III**, выход 65%, т. пл. 152—153° (из сп.). Смесь 6 *г* **II**, 20 *мл* **XV**, 22,7 *г* **V** (после выделения HCl) нагревают при 50°, добавляют на холоду 62,3 *г* **IV** и нагревают 2 часа при 150—160°, получают ДФА **II**, выход 72,1%, т. пл. 170—171° (из сп.). Аналогичным способом из **VIII** (120—130°, 4 часа) выделяют **IX**, выход 78,4%, т. пл. 131—132° (из сп.). Нагреванием (2,5 часа, 130—140°) смеси 3 *г* **VII**, 6,8 *г* **V**, 18,6 *г* **IV**, 40 *мл* **XV** получают ДФА **VII**, выход 68%, т. пл. 179—183° (из сп.). Нагревают (1,5 часа, 130°) смесь 1,5 *г* **VI**, 6,8 *г* **V**, 20 *мл* **XV**, 18,6 *г* **IV**. После отгонки с водяным паром и обработки остатка C_6H_6 выделяют в виде пикрата ДФА **VI**, выход 40,4%, т. пл. 187—188° (разл.). Смесь 4,6 *г* **X**, 30 *мл*. **XV**, 10,2 *г* **V**, 18,6 *г* **IV** нагревают 3 часа при 130—135°, добавляют Na_2CO_3, отгоняют с паром и остаток растворяют в эфире (р-р А), обрабатывают NaOH. Щел. р-р подкисляют и нейтрализуют Na_2CO_3, получают **XI**, выход 30,7%, т. пл. 137—142° (из сп.). Р-р А обрабатывают 2 н. HCl и нейтрализуют Na_2CO_3, получают **XII**, выход 22%, т. пл. 174—175° (из сп.). К р-ру 0,4 *г* **XI** в 10 *мл* 2 н. NaOH добавляют 0,2 *мл* диметилсульфата, получают **XIII**, выход 91%, т. пл. 110—111° (из сп.). Нагревают (1,5 часа, 45°) 1,75 *г* Na-соли **XIV**, 4,2 *г* **V**, 5 *мл* **XV**, добавляют 18,6 *г* **IV**, нагревают еще 4,5 часа при 150—160°, выделяют ДФА **XIV**, т. пл. 177—178° (из сп.). А. Д.

9770. **Идентификация аминов. I. N-(ариламинометил)-фталимиды. Уинстед, Хейн** (Identification of amines. I. N-(Arylaminomethyl)- phthalimides. Winstead Meldrum B., Heine Harold W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1913—1914 (англ.)

Для идентификации ароматич. аминов использована р-ция их с фталимидом (**I**) и формальдегидом (**II**), приводящая к образованию N-(ариламинометил)-фталимидов (**III**). Последние легко образуются, хорошо кристаллизуются и очищаются. Предполагается, что из **I** и **II** первоначально получается N-оксиметилфталимид (**IV**), который реагирует с амином. Это подтверждено непосредственной р-цией **IV** с анилином (**V**), но не исключено, что в качестве промежуточного продукта из амина и **II** образует N-оксиметиламин, реагирующий с **I**. К суспензии 0,0204 моля **I** в 35 *мл* кипящего 80%-ного спирта добавляют 2 *мл* 37%-ного **II**, кипятят до растворения **I**, к р-ру добавляют р-р 0,023 моля амина в 5—10 *мл* спирта, кипятят 30 мин. (или 1 час, если амин содержит мета-ориентирующие группы), охлаждают, отделяют осадок и перекристаллизовывают его из 80%-ного спирта или смеси диоксана с петр. эфиром. Этим путем получены **III** из следующих аминов (указаны исходный амин, выход **III** в % и т. пл. в °С): **V**, 86, 144,5—145; *о*-броманилин, 47, 117—118,5; *м*-броманилин, 83, 167,5—168,5; *п*-бромани-

лин, 91, 215—216; 2-бром-4-метиланилин, 43, 117—119; *о*-хлоранилин, 32, 141—141,5; *м*-хлоранилин, 50, 169; *п*-хлоранилин, 73, 207—208; 2,2-дихлоранилин, —, 139—140; *п*-иоданилин, 58, 168—169 (разл.); *о*-толуидин, 72, 137—138; *м*-толуидин 40, 138—139; *п*-толуидин, 85, 174,5—175,5; 2,4-диметиланилин, 67, 130—132,5; 2,5-диметиланилин, 84, 131—133; *о*-анизидин, 90, 112—112,5; *п*-анизидин, 87, 145; *о*-фенетидин, 85, 119—120; *п*-фенетидин, 63, 152—153; *п*-аминоацетанилид, 73, 211; *п*-аминоацетофенон, 52, 165—165,5; 2-аминодифенил, 66, 193—193,5; 4-аминодифенил, 99, 189—189,5; дифениламин, 12, 169,5—170; 2-аминопиридин, 23, 184; антраниловая к-та, 56, 188—189 (разл.); *м*-аминобензойная к-та, 73, 200—200,5 (разл.); *п*-аминобензойная к-та (VI), 50, 232 (разл.); этиловый эфир VI, 47, 176,5; карбазол, 27, 241—242. 0,7 моля I, 52 *мл* формалина и 350 *мл* воды кипятят до полного растворения I, горячий р-р фильтруют и через 16 час. получают IV, выход 90%, т. пл. 138—141°. В. В.

9771. Опыты по получению 4,6-диаминотетраоксибензола и его производных. Земплен, Meштер, Сантаи (Kísérletek a 4,6-diamino-tetraoxibenzolnak és származékainak elöállítására. Zemplén Géza, Mester László, Szántay Csaba), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1954, 4, № 3, 207—210 (венг.) См. РЖХим, 1955, 7444.

9772. Реакция сочетания фенолов и фенолоспиртов с диазониевыми соединениями. Фриман, Скотт (Coupling reaction of phenols and phenol alcohols with diazonium compounds. Freeman James H., Scott Charles E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 12, 3384—3386 (англ.)

Исследованием сравнительной активности Н-атома и CH_2OH-группы в р-циях сочетания некоторых фенолов (I) и фенолоспиртов (II) с фторборатом *п*-нитробензолдиазония (III) показано, что *п*-CH_2OH-группа замещается труднее *п*-Н-атома и, наоборот, *о*-CH_2OH замещается легче *о*-Н-атома. К р-ру 0,001 моля I и 0,001 моля II в 5 *мл* 5%-ного р-ра Na_2CO_3 приливают водн. р-р 0,001 моля III, через 15 мин. добавляют 1 *мл* 50%-ной CH_3COOH, через 30 мин. колич. отделяют осадок и хроматографически определяют кол-во непрореагировавшего II. Исследованы (приведены I, II, выход продукта сочетания в % и кол-во вошедшего в р-цию II в %): 2-метил-4-*трет*-бутилфенол, 2-окси-3-метил-5-*трет*-бутилбензиловый спирт, 82, > 96; 4-метилфенол, 2-окси-5-метилбензиловый спирт, 100, 76; 2,4-диметилфенол, 2-окси-3,5-диметилбензиловый спирт, 82, 60; фенол (VI), 2,6-диоксиметилфенол (V), 84, 53; IV, 2-оксибензиловый спирт, 98, 52; IV 2,4,6-триоксиметилфенол (VI), 76, 52; VI, V, 85, 52; V, VI, 85, 46; IV, 4-оксибензиловый спирт, 95, 45; салициловый альдегид; 4-метоксисалициловый альдегид, 88, 42; IV, 3-оксибензиловый спирт, 93, 41; 2,6-диметилфенол, 4-окси-3,5-диметилбензиловый спирт, 86, 41; IV, 4-оксибензойная к-та, 97, 12. Наблюденные явления объясняются влиянием J-эффекта *п*-CH_2OH-группы и возможностью образования внутримолекулярного комплекса у орто-производных. Д. В.

9773. Исследование в области производных *п*-алкоксибензойных кислот. Сообщение 10. β-Диалкиламиноэтиловые тиоэфиры *п*-алкоксибензойных кислот и их четвертичные соли. Миджоян А. Л., Африкян В. Г., Дохикян А. А., Докл. АН АрмССР, 1955, 21, № 1, 27—32

Для изучения связи между строением и биологич. активностью синтезированы β-диалкиламиноэтиловые тиоэфиры *п*-алкоксибензойных кислот (I и II): *п*-$ROC_6H_4COSCH_2CH_2NR'_2$, I $R' = CH_3$, II $R' = C_2H_5$. Получены следующие I (перечислены значения R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}, т. пл. хлоргидрата, иодметилата, иодэтилата): CH_3, 70,6, 170—172/4, 1,5680, 1,4147, 173, 233—234; 207—208; C_2H_5, 79,2, 178—180/3, 1,5588, 1,0997, 152, 218—219; 172—173; C_3H_7, 61,5, 180/5, 1,0735, 1,5466, 149, 203, 153—154; *изо*-C_3H_7, 70,1, 182—184/5, 1,5484, 1,0735, 129, 208—209, 155—156; C_4H_9, 62,7 210/4, 1,5385, 1,0564, 142, 201—202, 149—150; *изо*-C_4H_9, 68,5, 200/4, 1,5388, 1,0581, 148, 212, 150; C_5H_{11}, 73,5, 195—196/3, 1,0514, 1,5432, 134, 182—183, 146—147; *изо*-C_5H_{11}, 81,3, 183—185/3, 1,5359, 1,0444, 110, 166—167, 125—126. Получены следующие II: CH_3, 64,5, 215/4, 1,5492, 1,0788, 119, 193, 153; C_2H_5, 72,3, 186—188/4, 1,5454, 1,0571, 130,139, 135; C_3H_7, 70, 188—190/4, 1,5351, 1,0436, 132—133, 167—168, 150—151; *изо*-C_3H_7, 63, 195/5, 1,5405, 1,0440, 148—149, 178—179, 190; C_4H_9, 63,6, 188—190/3, 1,5340, 1,0333, 139, 130, 161—162; *изо*-C_4H_9, 64,3, 210—212/5, 1,5340, 1,0343, 130—131, 174—175, 181—182; C_5H_{11}, 60, 195/2, 1,5332, 1,0229, 94, 132—133, 160; *изо*-C_5H_{11}, 86,4, 200/3, 1,5352, 1,0355, 128—129, 370—171, 120—121. Сообщение 9 см. РЖХим, 1955, 14428. А. Д.

9774. Ацилирование и подобные реакции, катализируемые сильными кислотами. XIII. Изомерные *п*-толилксилилсульфоны. Бертон, Прейлл (Acylation and allied reactions catalysed by strong acids. Part XIII. The isomeric *p*-tolyl xylyl sulphones. Burton H., Praill P. F. G.), J. Chem. Soc., March, 1955, 887—889 (англ.)

Исследована возможность образования ксилилового эфира *п*-толуолсульфиновой к-ты в качестве побочного продукта взаимодействия смешанного ангидрида *п*-толуолсульфокислоты и хлорной к-ты (I) с ксилолами (II) (основными продуктами этой р-ции являются-*п*-толилксилилсульфоны). Найдено, что растворимая в щелочи часть неочищ. продукта взаимодействия I с *м*-ксилолом (III) и $AlCl_3$ в отсутствие р-рителя содержит *п*-толуолсульфиновую к-ту (IV). IV идентифицируют через 2,5-диокси-4-метилдифенилсульфон, полученный действием *п*-бензохиноном на IV. Никаких фенольных в-в в продуктах р-ции обнаружено не было, но, повидимому, образуются следы тиокрезола (V). Авторы предполагают возможность образования V за счет превращения сульфиновой к-ты в сульфокислоту и тиосульфонат. При гидролизе продукта р-ции получают небольшое кол-во смолообразного в-ва (VI) с сильным фенольным запахом. VI растворимо в р-ре NaOH, но нерастворимо в р-ре $NaHCO_3$; с хлорным железом не дает положительной р-ции. Получить и выделить из этой фракции бромпроизводные эфиры фенилкарбаминовой или 1-нафтилкарбаминовой к-т не удалось. При гидролизе получают также небольшое кол-во в-ва кислого характера, очевидно, IV. Полученные данные доказывают образование в процессе р-ции следов эфиров толуолсульфиновой к-ты, однако их строение установить не удалось. Из 0,053 моля хлорангидрида *п*-толуолсульфокислоты (VII), 0,05 моля III и 0,082 моля $AlCl_3$ после нагревания до 40—50° в течение 30 мин. и разложения 16%-ной HCl (к-той), получают 0,2 *г* в-ва, т. пл. 74° (из петр. эф.); из 0,05 моля III в 27 *мл* $C_6H_5NO_2$ (80—90°; 4 часа) получают 0,016 моля в-ва, т. пл. 51—52° (из петр. эф.). Взаимодействием 0,05 моля VII, 0,05 моля хлорнокислого серебра и 0,27 моля III в 73,5 *г* CH_3NO_2 получают 0,1—0,2 *г* смолы с фенольным запахом. В результате взаимодействия VII с *м*-,*о*-, *п*-II были выделены *п*-толил-*м*-4-ксилилсульфон, т. пл. 120—121°; вероятно, *п*-толил-*о*-4-ксилилсульфон, т. пл. 131—132°, и *п*-толил-*п*-ксилилсульфон, т. пл. 109°. Сообщение XII см. РЖХим, 1955, 21366. С. В.

9775. Гем-эффект при присоединении 2,4-динитробензолсульфенилхлорида к γ,δ-ненасыщенным кислотам. Мора-Кампус (A gem-effect in the addition of 2,4-dinitrobenzenesulfenyl chloride to γ, δ - unsaturated acids. Moura Campos Mar-

c e l l o d e), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4480—4481 (англ.)

Обработкой 2,2-дифенилпентен-4-овой к-ты (I) и 9-аллил-9-флуоренкарбоновой к-ты (II) 2,4-динитробензолсульфенилхлоридом (III) получены в-ва состава $C_{23}H_{18}N_2O_6S$ (IV) и $C_{23}H_{17}N_2O_6SCl$ (V) соответственно. Так как при бромировании метиловый эфир I переходит в соответствующий бромлактон (Craig P. N., Witt J. H., Amer. Chem. Soc., 1952, **71**, 4952; Craig P. N., там же, 1952, **72**, 129), а эфир II в смесь бромлактона и дибромида (РЖХим, 1954, 10439), высказано предположение, что IV есть 2,2-дифенил-5-(2,4-динитробензолмеркапто)-4-пентанолактон, а V — продукт присоединения — 9-[3-(2,4-динитробензолмеркапто)-2-хлорпропил]-9-флуоренкарбоновая к-та. Иодометрич. титрование р-ров I и II в $CHCl_3$ при 0° показывает, что I реагирует с J_2 значительно быстрее, чем II. Легкость циклизации I сравнивается с гем-эффектом при образовании производных янтарного ангидрида и объясняется некопланарностью обоих бензольных колец I. Смесь 550 *мг* I в 15 *мл* $CHCl_3$ и 507 *мг* III в 50 *мл* $CHCl_3$ выдерживают 4 часа; выход IV 41%; т. пл. 222—225° (из смеси бзл.-сп.). 400 *мг* II и 495 *мг* III в 10 *мл* $CHCl_3$ выдерживаются 6 час.; выход V 64,8%, т. пл. 176—178,5° (из бзл.-сп.). Р. Ц.

9776. **Орто-нафтазарин Димрота. Гарден, Томсон** (Dimroth's alleged orthonaphthazarin. G a r d e n J., T h o m s o n R. H.), Chemistry and Industry, 1954, № 37, 1146—1147 (англ.)

Соединение, которому ранее (Dimroth O., Roos H., Liebigs Ann. Chem., 1927, **456**, 177) было приписано строение *о*-нафтазарина (5,6-диокси-1,4-нафтахинона), является 5-амино-6-оксинафтахиноном-1,4 (I). I получен по Димроту окислением 1,4,6-триокси-5-аминонафталина (II). Полученное обработкой $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N на холоду 6-ацетильное производное I подобно производным *о*-аминофенола легко превращается в CH_3COOH в 5-ацетильное производное (III), т. пл. 160° (из воды). Аналогично ведет себя 6-бензоильное производное I. Как и *пери*-аминохинон, III дает окрашенный комплекс с борноуксусным ангидридом. В ИК-спектре III обнаружена полоса при 3055 $см^{-1}$, характерная для свободных OH- или NH-групп. CH_3CO мигрирует также при гидрировании 2-ацетокси-1-нитронафталина (Böttcher, Ber., 1883, **16**, 1933) над Pt в CH_3COOH с образованием 1-ацетамидо-2-нафтола. Описано тетраацетильное производное II, т. пл. 201—202° (из сп.) Р. Ц.

9777. **Хиноны. Часть V. Химия нафтазарина. Брус, Томсон** (Quinones. Part V. The chemistry of naphthazarin. B r u c e D. B., T h o m s o n R. H.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1089—1096 (англ.)

Синтезирован нафтазарин (I) и его производные и изучены р-ции их присоединения. Действием S и дымящей H_2SO_4 на 2-метил-1,5-динитронафталин (II) получен 2-метилнафтазарин (III), аналогично из 2,6-диметил-(IV) и 2,6-дихлор-1,5 динитронафталина (V) получены 2,6-диметил-(VI) и 2,6-дихлорнафтазарин (VII) соответственно. Попытка получить 2,3-диоксинафтазарин конденсацией диацетокси- (VIII) или дибензоилоксималеинового ангидрида (IX) с гидрохиноном (X) приводит к образованию 2,5-диоксиацетофенона (XI) и 2,5-диоксибензофенона (XII). При окислении персульфатом различных производных юглона (XIII) получить производные I не удалось, только в случае 3-оксиюглона (XIV) выделено триацетоксипроизводное, т. пл. 142° (из сп.), строение которого не установлено; окисление в этих условиях 1-оксиантрахинона (XV) приводит к образованию следов хинизарина (XVI). Присоединением *п*-нитрозодиметиланилина (XVII) к 1,2,3,4 - тетрагидро - 7,8 - диметокси - 1 - оксонафталину (XVIII) и гидролизом полученного дианила получают 3-окси-5,6-диметоксинафтахинон-1,4 (XIX). Деметилированием и последующим ацетилированием XIX превращают в 3,5,6-триацетоксинафтахинон-1,4 (XX). Неудача при попытке синтезировать диметиловый эфир I из продукта, полученного каталитич. восстановлением ацетата XIII с последующим метилированием и гидролизом, доказывает, что этот продукт не является 5,8 диметоксинафтолом, как предполагалось ранее. Установлено, что I медленно реагирует с Cl_2 и анилином, не реагирует с HCl (к-той) и образует продукт неопределенного строения с HCN. I реагирует с *п*-толуолсульфиновой к-той (XXI), *п*-толилмеркаптаном (XXII) и $KHSO_3$, причем с XXII и $KHSO_3$ образуются продукты двойного присоединения. Диацетат и диметиловый эфир I реагируют с XXII и с Cl_2, но не реагируют с анилином. Диацетат I очень медленно реагирует с $(CH_3CO)_2O$, а диметиловый эфир I не реагирует совсем. Окисление диметилового эфира I H_2O_2 приводит к образованию 2-окси-5,8-диметоксинафтахинона-1,4 (XXIII), что также доказывает, насколько этерификация *пери*-гидроксильных групп I увеличивает его способность к присоединению. Восстановлением I или его замещ. $SnCl_2$, получают 1,2,3,4-тетрагидро-5,8-диоксинафтахинон-1,4 (XXIV) и его производные; во всех случаях, кроме 3-хлор-2-метилнафтазарина (XXV), при этой р-ции имеющийся в ядре Cl отщепляется, в случае же XXV образуется 1,2,3,4-тетрагидро-5,8-диокси-7-метилнафтахинон-1,4 (XXVI). На основании этого наблюдения точно доказано строение диацетата III. Присоединением Cl_2 к диацетату III получают дихлорид, легко отщепляющий HCl с образованием диацетата 2-хлор-3-метилнафтазарина (XXVII), гидролиз и восстановление последнего $SnCl_2$ не сопровождается отщеплением Cl. Отсюда следует, что Cl, стоящий рядом с CH_3-группой, находится в положении 3, а CH_3-группа в положении 2, а не 7, как полагали ранее (Fieser, Dunn, J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 1016). Для установления строения диацетата 2-хлорнафтазарина (XXVIII) присоединяют Cl_2 к диацетату I и отщепляют от полученного дихлорида HCl; выделенный продукт идентичен продукту ацетилирования XXVIII. Продукт присоединения $KHSO_3$ к I (ализарин черный S (C. J., № 1019), очищен до слегка желтого цвета; ни при щел., ни при кислотном гидролизе не выделяется I; на основании свойств, цвета и УФ-спектра ему присвоено строение калиевой соли 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-диоксонафталин-(2,6 или 7)-дисульфокислоты (XXIX). Приведены кривые УФ-спектров XXIX, 1,2,3,4-тетрагидро-5,8-диокси-6-метилнафтахинона-1,4 (XXX) и XXIV. К суспензии 3,5 *г* II в 16,5 *г* 100%-ной H_2SO_4 прибавляют (< 30°) смесь 1,75 *г* S и 26,3 *г* дымящей H_2SO_4 (66% SO_3), через 1 час смесь выливают на 400 *г* льда, фильтруют, фильтрат кипятят 1 час, отфильтровывают осадок и возгонкой при 150° в вакууме получают III, т. пл. 173° (из сп.). К суспензии 4 *г* IV в 67 *г* 100%-ной H_2SO_4 прибавляют (<40°) 1,2 *г* S и 20 *г* дымящей H_2SO_4 (60% SO_3). Через 1,5 часа смесь выливают на 500 *г* льда, фильтруют, кипятят, охлаждают, извлекают $CHCl_3$, экстракт извлекают 2 н. NaOH, щел. р-р подкисляют разб. H_2SO_4, фильтруют и возгонкой осадка при 170° в вакууме выделяют VI, выход 1 *г*, т. разл. > 200°; моноацетат, т. пл. 150°; диацетат, т. пл. 161° (из сп.). Аналогично из 1,6 *г* V выделяют VII, т. разл. ~240° (из петр. эф.); диацетат, т. пл. 208° (из петр. эф.). К смеси 20 *г* NaCl и 100 *г* $AlCl_3$ прибавляют при 180° и перемешивании смесь 10 *г* малеинового ангидрида и 18 *г* 2,3-дихлоргидрохинона, плав охлаждают, разлагают разб. HCl и выделяют 2,3-дихлорнафтазарин, выход 30%, т. пл. 192° (из петр. эф.); диацетат, т. пл. 233°. Аналогично из хлоргидрохинона и цитраконового ангидрида получена смесь 6- и 7-хлор-2-метилнафтаза-

рина, т. пл. 155—165° (из сп.). К смеси 4 *г* NaCl и 20 *г* $AlCl_3$ при 120° прибавляют 0,8 *г* **X** и 1 *г* **VIII**, нагревают до 180°, через 5 мин. охлаждают, разлагают разб. HCl, кипятят 2 мин., охлаждают, извлекают $CHCl_3$ и получают **XI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 201° (из петр. эф.); диацетат, т. пл. 67,5°. Аналогично из **X** и **IX** получают **XII**, выход 39%, т. пл. 123°. К р-ру 15 *г* **XV** в 134 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и 10 *мл* пиридина прибавляют 18 *г* $K_2S_2O_8$, **XV** удаляют подкислением и фильтрованием, фильтрат нагревают 1 час при 100°, извлекают эфиром и получают **XVI**, выход 50 *мг*, т. пл. 195° (из сп.); диацетат, т. пл. 208°. Р-р 0,5 *г* 5-хлор-1,2,3,4-тетрагидро-7,8-диметокси-1-оксонафталина в 100 *мл* спирта гидрируют над 1,5 *г* 2%-ного $Pd/SrCO_3$ в 10 *мл* 10%-ного р-ра KOH, фильтруют, упаривают досуха, остаток суспендируют в воде, извлекают эфиром и получают **XVIII**, выход 0,35 *г*, т. кип. 110°/0,001 *мм*, т. пл. 57,5° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180° (из сп.). 5 *мл* 10%-ного р-ра NaOH прибавляют к р-ру 2,8 *г* **XVIII** и 5 *г* **XVII** в 200 *мл* спирта, через 18 час. выделяют 1,3 *г* продукта, который растворяют в 100 *мл* воды, содержащей 5 *мл* конц. H_2SO_4 и через 75 мин. получают **XIX**, выход 0,5 *г*, т. пл. 205—206° (из петр. эф.). 0,3 *г* **XIX** прибавляют к смеси 2,4 *г* NaCl и 12 *г* безводн. $AlCl_3$ при 110°; нагревают до 180°, через 1 мин. охлаждают, осадок растворяют в разб. HCl; р-р кипятят, охлаждают, фильтруют и получают **XX**, т. пл. 150—151° (из сп.). Смесь 2 *г* **I**, 5,6 *г* Na_2CO_3, 8 *г* метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты и 25 *мл* *о*-дихлорбензола (**XXX**) кипятят 2 часа, отгоняют образовавшуюся воду, охлаждают, фильтруют, разбавляют петр. эфиром и получают диметиловый эфир **I**, выход 44%, т. пл. 157° (возгонка в вакууме; из петр. эф.). Избыток Cl_2 пропускают в суспензию 1 *г* **I** в 100 *мл* лед. CH_3COOH, оставляют на 3 дня стояния на свету, выливают на лед, осадок растворяют в 50 *мл* лед. CH_3COOH с 3 *г* CH_3COONa, кипятят 5 мин., охлаждают, разбавляют водой и получают **XXVIII**, выход 76%, т. пл. 179° (из сп.); диацетат, т. пл. 194°. Избыток Cl_2 пропускают в суспензию 1 *г* диацетата **I** в 50 *мл* CH_3COOH; оставляют на 2 дня и выделяют диацетат **XXVIII**, выход 75,5%. Cl_2 (10% избытка) пропускают в р-р 1 *г* диметилового эфира **I** в 40 *мл* CH_3COOH, получают диметиловый эфир **XXVIII**, выход 90%, т. пл. 201° (из сп.); деметилированием с $AlCl_3$ и NaCl получают **XXVIII**. 0,35 *г* **XXVIII**, 0,4 *г* Na_2CO_3, 0,8 *г* метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты и 8 *г* **XXX** кипятят 1 час, отгоняют воду, охлаждают и фильтруют; разбавлением фильтрата 25 *мл* петр. эфира и возгонкой осадка при 100°/0,001 *мм* получают смесь кристаллов, из которой механически отделяют диметиловый эфир **XXVIII**. К р-ру 0,45 *г* **I** в 50 *мл* спирта прибавляют 0,15 *г* **XXII** в 10 *мл* спирта, смесь кипятят 5 мин., через 24 часа упаривают до 20 *мл* и получают *п*-толилтионафтазарин, выход 40,5%, т. пл. 156° (из петр. эф. и из сп.). К р-ру 0,3 *г* **I** в 50 *мл* спирта прибавляют 2 *г* **XXII**; смесь кипятят 5 мин. и через 24 часа выделяют ди-*п*-толилтионафтазарин (**XXXVI**), выход 44%, т. пл. 230° (из петр. эф.). К р-ру 0,4 *г* диацетата **I** в 40 *мл* спирта прибавляют р-р 0,15 *г* **XXII** в 10 *мл* спирта, смесь кипятят 5 мин., через 24 часа упаривают до 20 *мл* и получают $C_{21}H_{16}O_6S$ неизвестного строения, выход 26%, т. пл. 184° (из сп.). Кипячением 0,8 *г* диметилового эфира **I** в 6 *мл* спирта и 0,25 *г* **XXII** в 6 *мл* спирта выделяют $C_{19}H_{16}O_4S$ неизвестного строения, выход 32%, т. пл. 163,5° (из бзл. + петр. эф.). 1 *г* **I** размешивают 24 часа с 25 *мл* анилина, разбавляют смесь спиртом и выделяют продукт присоединения, выход 61%, т. пл. 233° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). К р-ру 0,5 *г* диметилового эфира **I** в 20 *мл* спирта прибавляют р-р 0,5 *г* Na_2CO_3 в 5 *мл* воды, содержащей H_2O_2 (1 *мл* на 100), через несколько часов получают **XXIII**, выход 0,4 *г*, т. пл. 194° (из петр. эф.). Деметилирование приводит к образованию нафтопурпурина. Р-р 0,5 *г* Cl_2 в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют к суспензии 1 *г* диацетата **III** в 20 *мл* лед. CH_3COOH и оставляют на 2 дня на свету; р-р выливают на лед, фильтруют, осадок растворяют в 10 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 5 мин. с избытком CH_3COONa, охлаждают, разбавляют водой и получают диацетат **XXVII**, выход 0,9 *г*, т. пл. 186° (из петр. эф.); кипячением 0,25 *г* диацетата **XXVII** с 100 *мл* 5 н. HCl выделяют **XXVII**, выход 0,18 *г*, т. пл. 189°. Смесь 1 *г* **I**, 2,5 *г* Na-соли **XXI**, 100 *мл* ацетона, 10 *мл* воды и 10 *мл* 2 н. HCl встряхивают 10 мин. и оставляют на 1 час. Р-р фильтруют и окисляют прибавлением 4 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 100 *мл* воды и 4 *мл* конц. H_2SO_4. Через 24 часа выделяют толуол-*п*-сульфонафтазарин, выход 0,45 *г*, т. пл. 271° (из бзл. + петр. эф.). 2 *г* **I** прибавляют в течение 20 мин. к р-ру 2,6 *г* метабисульфита К в 15 *мл* воды, смесь разбавляют 5—10 *мл* CH_3OH через 24 часа, прибавляют 15 *мл* насыщ. р-ра KCl и через несколько часов полученный осадок размешивают дважды с $CHCl_3$, сушат, извлекают кипящим спиртом и получают К-соль **XXIX**. Восстановлением **XXV** $SnCl_2$ получают **XXVI**, т. пл. 185° (из CH_3OH); а из **IV** получают 1,2,3,4-тетрагидро-5,8-диокси-2,6-диметилнафтахинон-1,4, т. пл. 150° (возгонка при 130°/0,001 *мм*). Гидролизом диацетата **I** дейтерийсульфатом в окиси дейтерия и возгонкой в вакууме получают нафтазарин. с двумя OD-группами. Часть IV см. РЖХим, 1955, 21202. Т. К.

9778. Синтез стимуляторов роста растений. III. ω-2-нафтоксиалканкарбоновые кислоты. Поп, Вудкок (Synthesis of plant-growth regulators. Part III. ω-2-naphthyloxyalkanecarboxylic acids. Pope P. M., Mrs, Woodcock D.), J. Chem. Soc., 1954, June, 1721—1724 (англ.)

Синтез ряда ω-2-нафтоксиалканкарбоновых к-т и их производных осуществлен двумя методами: А) 2-нафтол (7,2 *г*) прибавляли к р-ру C_2H_5ONa (из 1,15 *г* Na) и затем прибавляли по каплям (1 час, кипение) 10 *мл* $Cl(CH_2)_3Br$ в 20 *мл* C_2H_5OH. Смесь кипятили 4 часа, разбавляли водой, извлекали эфиром и получали (2-нафтокси)-γ-хлорпропан (**I**), выход 4,2 *г*, т. пл. 51—52° (из петр. эф.). Наряду с **I** выделяли ω-*бис*-2′-нафтоксипропан (**II**), т. пл. 146—147° (из бзл.). 8,7 *г* **I** и 2,5 *г* NaCN нагревали в C_2H_5OH (40 *мл*) 18 час. После разбавления водой, извлечения эфиром и перегонки получали нитрил γ-(2-нафтокси)-масляной к-ты (**III**-к-та), т. пл. 41—42° (из сп.-петр. эф.). Омыление нитрила **III** (7,8 *г*) кипячением (18 час.) с 2,5 *г* KOH в 5 *мл* воды и 20 *мл* C_2H_5OH с последующим извлечением эфиром и р-ром $NaHCO_3$ и подкислением дало **III**, т. пл. 122—123° (из бзл.-петр. эф.). Этим же способом получены соединения общей ф-лы: $R'R''C_{10}H_5O(CH_2)_nX$ (указаны R′, R″, *n*, X и т. пл. в °C): H, H, 2, Br, 94—95; H, H, 3, Br, 56—57; H, H, 5, Br, т. кип. 180—184°/0,2 *мм*; H, H, 6, Br, 40—41; H, H, 5, Br, 47—48; H, H, 10, Br, 54—55; H, 3-Cl, 3, Cl, 64—65; H, 3-Cl, 5, Br, 64—65; H, 3-Cl, 6, Br, 67—68; H, 1-Cl, 3, Cl, т. кип. 170—172°/0,5 *мм*; H, 1-Cl, 5, Br, 48—49; H, 8-Cl, 3, Cl, т. кип. 162—164°/0,5 *мм*; H, 8-Cl, 5, Br, 58—60; 3-Cl 4-Cl, 3, Cl, 92—93; 3-Cl, 4-Cl, 5, Br, 66—67; H, H, 5, CN, 59—60; H, H, 8, CN, 51—52; H, H, 9, CN, т. кип. 180—184°/0,5 *мм*; H, 3-Cl, 3, CN, 96—97; H, 3-Cl, 5, CN, 109—110; H, 1-Cl, 3, CN, 82—83; H, 1-Cl, 5, CN, 74,5—75; H, 8-Cl, 3, CN, 56—57; H, 8-Cl, 5, CN, 74—76°; 3-Cl, 4-Cl, 3, CN, 85—86; 3-Cl, 4-Cl, 5, CN, 81—82; H, H, 5, COOH, две формы 126—127° и 94—95°; H, H, 8, COOH, 98—99, H, H, 9, COOH, 114—115; H, 3-Cl, 3, COOH, 174—175; H, 3-Cl, 5, COOH, 114—115; H, 3-Cl, 9, COOH, 90—91; H, 1-Cl, 3, COOH, 139—140; H, 1-Cl, 5, COOH, 144—145; H, 8-Cl, 3, COOH, 159—160; H, 8-Cl, 5, COOH, 122—123; 3-Cl, 4-Cl, 3, COOH, 175—177; H, 3-Cl, 2, COOH 173—174;

H, 1-Cl, 2, COOH,170—171; 3-Cl, 4-Cl, 2, COOH, 168—169; побочно выделены соединения общей ф-лы $RC_{10}H_6$-$O(CH_2)_nO\ C_{10}H_6R$ (перечислены R, *n*, т. пл. в °C): H, 2, 215—216; H, 5, 74—76; H, 6, 152—153; H, 8, 129—130; H, 9, 128—129; H, 10, 126—127; 3-Cl, 3, 192—193; 3-Cl, 5, 144—145. Б) Р-р 13,6 *г* I в 30 *мл* C_2H_5OH кипятили (6 час.) с $NaCH(COOC_2H_5)_2$ (из 8,4 *г* малоновой к-ты), прибавляли 40%-ный NaOH (50 *мл*), кипятили несколько часов, охлаждали и извлекали эфиром. Подкислением выделяли 2-нафтоксипропилмалоновую к-ту (IV), т. пл. 171—172° (разл., из ацетона-бзл.). III декарбоксилировали нагреванием при 185° 1 час. ω-2-нафтоксивалериановая к-та получалась с т. пл. 111—112° (из бзл.-петр. эф.). Этим способом получены соединения общей ф-лы $RC_{10}H_6O\ (CH_{2n})X$ (перечислены R, *n*, X, т. пл. в °C): H, 5, $CH(COOH)_2$, 153—154 (разл.); H, 6, $CH(COOH)_2$, 161—162 (разл.); H 10, $CH(COOH)_2$, 134—135; 3-Cl, 6, $CH(COOH)_2$, 149—150); H,6, COOH, 96—97; H, 7, COOH, 91—92; H, 11, COOH, 96—97; 3-Cl, 7, COOH, 74—75. β-2-нафтоксипропионовая к-та (V) получена прибавлением по каплям 3,6 *г* β-пропиолактона в кипящий р-р 7,2 *г* 2-нафтола и 2 *г* NaOH в 30 *мл* воды; выход V 1,8 *г*, т. пл. 143—144° (из CH_3OH). Сообщение II см. РЖХим, 1954, 18037. В. А.

9779. Исследования ретена. XXIV. Моногалоидопроизводные ретена. Карман, Экстрём (Retene investigations. XXIV. Mono halogen derivatives of retene. Karrman K. J., Ekström Bertil), Svensk kem. tidskr., 1954, **66**, № 4, 123—125 (англ.)

С целью осуществления анализа хлорретенового масла (I) посредством ИК-спектроскопии синтезированы 2-хлорретен (II), 4-хлорретен (III), 9-хлорретен (IV) и 4-бромретен (V). IV удалось также выделить из I в виде пикрата; II, III и 3-хлорретен не образуют устойчивых пикратов. К р-ру 3 *г* 4-нитро-3-аминоретена (VI) в 225 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 40 *мл* разб. (1 : 3) HCl и при 5° р-р 3 *г* $NaNO_2$ в 12 *мл* воды, затем прибавляют р-р 1,3 *г* мочевины в 5 *мл* воды и 50 *мл* 50%-ной H_3PO_2; р-р оставляют стоять при 0° на 22 часа. Выпавший осадок (3,5 *г*) кристаллизуют из спирта и хроматографируют (в бзл.-петр. эф.) на Al_2O_3; выход II 0,9 *г*, т. пл. 65,5—66°. При окислении II H_2CrO_4 в лед. CH_3COOH не удается выделить кристаллич. хинон, но действием *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$ получают хиноксалиновое производное, т. пл. 119,5—120,5°. 3 *г* VI диазотируют аналогично описанному выше, но HCl заменяют 30 *мл* 13%-ной HBr и после введения мочевины растворяют осадок прибавлением 50 *мл* лед. CH_3COOH при 10°, затем добавляют H_3PO_2 и оставляют смесь на 24 часа при 0°; хроматографированием выделяют 0,4 *г* 4-нитроретена и 0,28 *г* V, т. пл. 63—64° (из сп.). Диазотированием 0,65 *г* хлоргидрата 2-аминоретена в лед. CH_3COOH и обработкой диазосоединения Cu_2Cl_2 получают 0,2 *г* II, т. пл. 188—189° (из сп.). Таким же путем из 0,5 *г* хлоргидрата 9-аминоретена получают 0,3 *г* IV, т. пл. 48,5—49,5° (из сп.); пикрат (VII), т. пл. 119,5—120,5°; стифнат, т. пл. 131—132°. Кипячением 58 *г* I и 58 *г* пикриновой к-ты в 600 *мл* спирта выделяют после 5-кратной кристаллизации из спирта 7 *г* VII, т. пл. 118—119°. Сообщение XXIII см. РЖХим, 1956, 4244. П. А.

9780. Синтез шести изомеров 10-диметилфенил-1,2 бензантраценов. Винджелло, Боржковец (The synthesis of the six isomeric 10-dimethylphenyl-1, 2-benzanthracenes. Vingiello Frank A., Bořkovec Alexej), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3413—3415 (англ.)

Р-ция циклодегидратации (Bradsher, J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 486) использована для получения 10-диметилфенил-1,2-бензантраценов (I) из кетонов или кетиминов, полученных взаимодействием 1-(*о*-цианбензил)-нафталина с соответствующими диметилзамещ. фенилмагнийбромидами. УФ-спектры всех изомеров I идентичны и тождественны со спектрами бензантрацена, что, как полагают авторы, является доказательством отсутствия копланарности фенильного радикала в положении 10 с ядром бензантрацена. К Mg-органич. соединению (0,15 моля Mg, 0,15 моля 1-бром-2,5-диметилбензола и 150 *мл* эфира) по каплям прибавляют р-р 0,05 моля 2-(1-нафтилметил)-бензонитрила в 250 *мл* абс. толуола, осторожно нагревают, удаляют эфир, нагревают до 105°, кипятят 18 час., разлагают 20%-ным р-ром NH_4Cl, декантируют, осадок извлекают C_6H_6 и из объединенных органич. р-ров выделяют хлоргидрат 2-(1-нафтилметил)-2′,5′-диметилдифенилкетимина (II), выход 70%, т. пл. 176—179° (разл., из сп.-ацетона; 1 : 10). Смесь 2 *г* II, 40 *мл* 25%-ной H_2SO_4 и 35 *мл* толуола кипятят 3 часа, отделяют органич. слой, толуол отгоняют, остаток растворяют в петр. эфире, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают смесью петр. эфира и CCl_4 (7 : 3), удаляют р-рители и получают 2-(1-нафтилметил)-2′,5′-диметилбензофенон, выход 88%. Аналогично получены хлоргидраты других 2-(1-нафтилметил)-*x*, *y*-диметилдифенилкетиминов и соответствующие им кетоны (указаны положения CH_3-групп (*x*, *y*), выход кетимина в %, т. пл. в °C, выход кетона в %, т. пл. в °C): 2′, 3′-, 92, 185 (разл.), 64, 72,5—73,5 (из сп.); 2′, 4′-, 62, 179 (разл.), 93, 65—66 (из сп.); 2′, 6′-, 76, 182 (разл.), 77, 124,5—125 (из сп.); 3′, 4′-, 58, 180 (разл.), 88, 93,5—94 (из сп.); 3′, 5′-, 75, 185 (разл.), 87, 93—94 (из сп.). Смесь 2 *г* хлоргидрата кетимина, 30 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* 48%-ной HBr нагревают в запаянной трубке 5 час. при 180°, отделяют образующееся маслянистое в-во, растворяют его в C_6H_6, удаляют C_6H_6, остаток растворяют в петр. эфире, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают петр. эфиром и получают 10-(2′,5′-диметилфенил)-1,2-бензантрацен, выход 53%, т. пл. 116—117° (из эф.-сп.-воды). Аналогично получены следующие I (указаны положения CH_3-групп, выход в %, т. пл. °C): 2′, 3′-, 41, 175—176 (после сублимации); 2′, 4′-, 59, 116—118 (вторая полиморфная форма, т. пл. 107,5—108,5, в незначительных кол-вах); 2′, 6′-, 32, 135,5—136,5; 3′, 4′-, 77, 126—127 (аналогично получен из соответствующего кетона, выход 79%) и 3′, 5′-, 96, 118—120. УФ-спектр I (где CH_3-группы находятся в положениях 3′ и 4′): $\lambda_{макс}$ 222 *мμ* (ε 1,60), 259 *мμ* (0,9), 271 *мμ* (1,15), 281 *мμ* (1,83), 292 *мμ* (2,21), 321 *мμ* (0,13), 336 *мμ* (0,22), 351 *мμ* (0,28), 366 *мμ* (0,22). В. В.

9781. Производные фурана. XV. Обобщение конденсации альфа-оксиальдегидов с бета-кетосоединениями. D-глицериновый и гликолевый альдегиды. Гарсия-Гонсалес, Энрикес-Берсьяно, Родригес-Гонсалес, Лопес-Апарисьо (Derivados del furano. XV. Generalización de la condensación de alfa-oxialdehidos con compuestos beta-cetónicos: D-gliceraldehido y aldehido glicólico. García González F., Enríquez Berciano R., Rodríguez-González J. M., López Aparicio F. J.), An. Real. soc. española fís., y quím., 1954, **B50**, № 3, 311—314 (исп.)

В продолжение прошлых работ (см. сообщение XIV, РЖХим, 1955, 21286) в связи с возможной биологич. значимостью р-ции изучена конденсация гликолевого (I) и D-глицеринового альдегида (II) с этиловым эфиром ацетоуксусной к-ты (III). I и II легко конденсируются с III в присутствии $ZnCl_2$, образуя после щел. гидролиза продуктов конденсации 2-метилфуранкарбоновую-3 к-ту (IV) и 2-метил-5-оксиметилфуранкарбоновую-3 к-ту (V). Строение V подтверждено сравнением с образцом, полученным восстановлением 2-метил-3-

карбэтокси-5-формилфурана(VI)посредством$(C_2H_5O)_3Al$ в спирте с последующим щел. гидролизом продукта восстановления. D-глицеро-D-гуло (или идо)-гептоза (VII) конденсируется с III, давая 2-метил-3-карбэтокси-5-D-ксилопентаоксипентилфуран (VIII), строение которого доказано окислением посредством $NaJO_4$ до VI. Смесь 3,5 г VII, 3,5 мл III, 3,5 мл спирта и 1,4 г $ZnCl_2$ нагревают 45 мин. на водяной бане, добавляют 20 мл воды, промывают 5·10 мл C_6H_6, извлекают 100 мл этилацетата (экстрактор), получают 0,1 г VIII, т. пл. 160—162° (из этилацетата). 2,63 г диацетон-D-маннита в 60 мл воды окисляют горячим р-ром 4,43 г $(CH_3COO)_4Pb$ в 25 мл лед CH_3COOH, через несколько минут добавляют 20 мл 1 н. H_2SO_4, центрифугируют и упаривают р-р в вакууме до 50 мл, получают водн. 2,5%-ный р-р II. Этот р-р, 1,5 мл III и 0,7 г $ZnCl_2$ нагревают 20 час. при 35—40°, 4 часа при 60° и 15 мин. при 90°, выпаривают в вакууме и омыляют остаток 3,75 мл 10%-ного NaOH, подкисляют H_3PO_4, извлекают эфиром, получают V, т. пл. 153—155° (из воды). 2 г диоксималеиновой к-ты нагревают с водой до прекращения выделения CO_2, полученный р-р I обрабатывают III аналогично вышеописанному для II (нагревание 1 час на водяной бане), после щел. гидролиза получают IV. Л. Я.

9782. Производные фурана. XVI. Обобщение способа получения производных фурана, исходя из альфа-оксикетонов. Гарсия-Гонсалес, Лопес-Апарисьо, Санчес-Лаулье (Derivados del furano. XVI. Generalización de la obtención de compuestos furánicos a partir de alfa-oxicetonas. García-González F., López Aparicio F. J., Sánchez-Laulhe F.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 4, 407—412 (исп.)

Аналогично альдозам (см. сообщение XV, реф. 9781) D-фруктоза (I), L-сорбоза (II) и простейшие α-оксикетоны: ацетоин (III) и ацетол (IV) конденсируются с этиловым эфиром ацетоуксусной к-ты (V) в присутствии $ZnCl_2$, образуя производные фурана: 2-метил-3-карбэтокси-4-D-арработетраоксибутилфуран (VI), 2-метил-3-карбэтокси-4-L-ксилотетраоксибутилфуран (VII), 2,3,5-триметил-4-карбэтоксифуран (VIII) и 2,4-диметил-3-карбэтоксифуран (IX). Структура VI доказана ацетилированием ($(CH_3CO)_2O$-пиридин) до тетраацетильного производного, т. пл. 102—103° (из сп.), окислением посредством $(CH_3COO)_4Pb$ в CH_3COOH-C_6H_6 до 2-метил-3-карбэтокси-4-формилфурана (X); семикарбазон, т. пл. 191—192° (из сп.), окислением посредством щел. Ag_2O до 2-метилфурандикарбоновой-3,4 к-ты (XI), окислением посредством Na_2SO_4 с образованием эквивалентного кол-ва HCOOH и сравнением УФ-спектра ($\lambda_{макс}$ (в сп.) 250 $m\mu$) со спектром изомерного 2-метил-3-карбэтокси-5-D-арработетраоксибутилфурана. Строение VII подтверждено окислением посредством $(CH_3COO)_4Pb$ до X, а строение VIII и IX — превращением при щел. гидролизе в соответствующие известные к-ты. На основании предыдущих и настоящей работ авторы заключают, что механизм конденсации альдоз и кетоз с α-оксикетосоединениями один и тот же; р-ция является, повидимому, частным случаем общей р-ции, характерной для α-оксиальдегидов и -кетонов, что подтверждается образованием фуранов при конденсации III и IV с V. Смесь 20 г I, 12 г $ZnCl_2$, 20 мл V и 20 мл спирта нагревают на водяной бане до гомогенизации, вливают в 200 мл воды, промывают 4 × 40 мл C_6H_6, извлекают этилацетатом, получают 0,2 г VI, т. пл. 162—163° (из этилацетата). Аналогично из 5 г II получено 1,6 г VII; из 5 г II и этилового эфира пропионилуксусной к-ты — 1,1 г 2-этил-3-карбэтокси-4-L-ксилотетраоксибутилфурана, при окислении которого посредством $(CH_3COO)_4Pb$ выделено 0,43 г 2-этил-3-карбэтокси-4-формилфурана; семикарбазон, т. пл. 183—184° (из сп.); из III—VIII, из 4,5 г IV — 4 г IX. При щел. гидролизе VIII и IX получены соответственно 2,3,5-триметилфуранкарбоновая-4 к-та, т. пл. 132° (из воды), фенациловый эфир, т. пл. 84—85°, и 2,4-диметилфуранкарбоновая-3 к-та, т. пл. 120—122° (из воды), фенациловый эфир, т. пл. 82—83°. К Na-ацетоуксусному эфиру (из 7 г V, 1,2 г Na, 50 мл эфира) при охлаждении постепенно добавляют 9,8 г этилового эфира бромпировиноградной к-ты, кипятят 1 час, добавляют 40 мл воды, эфирный слой выпаривают, остаток кипятят 2 часа с 125 мл 20%-ной HCl, из фильтрата через 12 час. получают 0,9 г XI, т. пл. 234—235° (из воды), дианилид, т. пл. 210—211°. Л. Я.

9783. Озонирование некоторых бендифуранов. Бернатек, Туресен (Ozonization of some benzodifurans. Bernatek Erling, Thoresen Fredrik), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 5, 743—748 (англ.)

С целью подтверждения строения проведено озонирование 2,6-диметил-(I), 3,7-дикарбэтокси-(II) и 3,7-диацетил-2,6 диметилбенз-[1,2-b, 4,5-b′)-дифурана (III). Озонирование I проводят в $CHCl_3$ при 0° или в лед. CH_3COOH при 20° При разложении озонида I горячей водой или Zn-пылью в лед. CH_3COOH получают гидрохинондиальдегид-2,5 (IV); диацетильное производное, т. пл. 122—123° (из лигр.); *n*-нитрофенилгидразон, т. разл. > 310°; диметиловый эфир, т. пл. 205—206° (разл.; из сп.); при окислении $KMnO_4$ дает 2,5-диметоксигерефталевую к-ту (V), т. пл. 266°. II при озонировании образует смесь относительно устойчивых моноозонида (VI), т. пл. 115° (разл., из разб. сп.) и диозонида (VII), т. пл. 132—134° (разл., из сп.). Для разделения VI и VII используют лучшую растворимость VI в спирте. VII гидролизом водн. NaOH (30 мин. кипячения) превращают в 2,5-диокситерефталевую к-ту (VIII), охарактеризованную переведением в V, т. пл. 270° (из воды). При щел. гидролизе VI получают, вероятно, 3,6-дикарбокси-5-окси-2-метилбензфуран, т. пл. 312—313° (разл.; из сп.); диметиловый эфир (получен действием CH_2N_2), т. пл. 176° (из сп.). III озонируют в этилацетате при ~20°, р-ритель отгоняют в вакууме, сиропоподобный остаток растворяют в небольшом кол-ве спирта и постепенным упариванием и охлаждением р-ра выделяют малоустойчивый диозонид III, который при гидролизе с водн. Na_2CO_3 переходит в VIII. Из маточного р-ра, оставшегося после отделения диозонида, выделяют 2,5-диацетокситерефталевую к-ту (IX), т. разл. 260° (из сп.-бзл.). IX при гидролизе водн. Na_2CO_3 превращается в VIII, а с CH_2N_2 дает соответствующий диметиловый эфир, т. пл. 166—168° (из сп.). I синтезируют каталитич. гидрогенолизом (отщепляются 2 CH_3CO-группы) ω, ω, ω′, ω′-тетраацетил-*n*-ксилохинона (РЖХим, 1954, 37659) и циклизацией последнего обработкой CH_3COCl (отщепляются 2 молекулы воды). I, кроме того, получен гидролизом II и декарбоксилированием образующейся дикарбоновой к-ты. В. З.

9784. Реакция Дильса — Альдера. Часть II. Эксперименты с 2-стирилхромонами. О структуре димера 1,3-дифенилизобензофурана. Шёнберг, Мустафа, Азиз (Diels — Alder reaction. II. Experiments with 2-styrylchromones. On the nature of the dimer of 1,3-diphenylisobenzofuran. Schönberg Alexander, Mustafa Ahmed, Aziz Gamil), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4576—4577 (англ.)

Показано, что производные 2-стирилхромона (I) способны реагировать как диены в р-ции диенового синтеза. При кипячении в ксилоле I с малеиновым ангидридом (II) получают ангидрид 1,2,3,9а-тетрагидро-9-оксо-3-фенил-1,2-ксантиндикарбоновой к-ты (III);

аналогично ведет себя 4′-метокси-2-стирилхромон (IV). В сходной р-ции 2-стирилкеллин (V) и 2-стирилвиснагин (VI) дают производные 5H-фуро-(3,2-в)-ксантина. III при обработке спирт. р-ром щелочи и последующем подкислении дает 3,9a-дигидро-9-оксо-3-фенилксантин-1,2-дикарбоновую к-ту (VII), которая при действии $(CH_3CO)_2O$ дает III. 2-стирил-3-метилхромон (VIII) не реагирует с II из-за пространственных затруднений. Авторы считают, что принятая ранее структура димера 1,3-дифенилизобензофурана (Conant J., Lutz R., J. Amer. Chem. Soc., 1923, **45**, 1303) не доказана, последнему скорее может соответствовать строение (IX). 1 моль I и 10 молей II в 30 *мл* сухого ксилола нагревают 12 час., концентрируют, охлаждают, фильтруют, промывают горячим спиртом, получают III, выход 0,65 *г*, т. пл. 246° (из ксилола). Аналогично получают: из 0,8 *г* IV, нагревая 30 час., ангидрид 1,2,3, 9a-тетрагидро-9-окси-3- *n*-метоксифенил-1,2-ксантидикарбоновой к-ты, выход 0,35 *г*, т. пл. 268° (из ксилола); из 1 *г* V в 25 *мл* ксилола, нагревая 10 час, ангидрид 5a, 6,7,8-тетрагидро-4,11-диметоксо-5-окси-5H-фуро-(3,2-b)-ксантин-6,7-дикарбоновой к-ты, выход 0,3 *г*, т. пл. 256° (разл.; из диоксана), из 1 *г* VI, нагревая 10 час., ангидрид 5a,6,7,8-тетрагидро-4-метокси-5-оксо-5H-фуро-(3,2-b)-ксантин-6,7-дикарбоновой к-ты, выход 0,3 *г*, т. пл. 256° (разл.; из ацетона). К охлажд. р-ру 0,5 *г* келлина и 0,25 *г* бензальдегида в 10 *мл* абс. спирта прибавляют охлажд. р-р 0,05 *г* Na в 5 *мл* абс. спирта и оставляют на 12 час. при ~20°, осадок отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом спирта, выход V 0,42 *г*, т. пл. 196° (из сп.). Сходным образом из виснагина получают VI, выход 80%, т. пл. 176° (из сп.). 0,35 *г* III нагревают с метанольным р-ром NaOH, фильтруют, подкисляют HCl (к-той), получают VII, выход 0,21 *г*, т. пл. 258° (разл.; из водн. CH_3OH), кристаллизуется с 1 молекулой воды. VII с сухим HCl в абс. CH_3OH дает диметиловый эфир VII, т. пл. 66—68° (из петр. эф.). При нагревании 0,25 *г* VII с $(CH_3CO)_2O$ получают III. 0,35 *г* VIII и 2 *г* II в 20 *мл* фенетола нагревают 24 часа, фенетол отгоняют в вакууме, получают VIII, выход 0,24 *г*. В. Е.

9785. α, β-Ненасыщенные альдегиды и родственные им соединения. Часть VI. Пирановые производные из α-метилакрилальдегида. Холл (αβ-unsaturated aldehydes and related compounds. Part VI. Pyran derivatives from α-methylacraldehyde. Hall R. H.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4303—4306 (англ.)

При конденсации диальдегидов $ROCH_2C(CH_3)(CHO)CH_2CH(CH_3)CHO$ (I) со спиртами в присутствии катализаторов получают 2,6-диалкокси-3-алкоксиметилтетрагидро-3,5-диметилпираны $CH_2CH(CH_3)CH(OR')OCH(OR')C(CH_3)CH_2OR$ (II). К р-ру I в соответствующем спирте добавляют катализатор и оставляют стоять или взбалтывают (в случае твердого катализатора) несколько часов. В тех случаях, когда требуется кипячение, прибавляют C_6H_6 для отгонки образующейся воды. Получены следующие II (перечисляются R, R′, катализатор, т-ра начала и конца р-ции в°C, выход в %, т. кип в C°/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): CH_3, CH_3, (III), HCl, 0—15, 87, 102/10, 1,4400, 1,0053; CH_3, C_2H_5, HCl, <4— кипячение, 97, 116/11, 1,4359, 0,9655; CH_3, *изо*-C_3H_7, H_2SO_4, 15—15, 66, 122—124/11,5, 1,4357,—; CH_3, *н*-C_4H_9, H_2SO_4, 15—40, 70, 154/9, 1,4412,—; CH_3, 2′-этилгексил, H_2SO_4, 15—130, 18, 214—215/15, 1,4505,—; C_2H_5, CH_3, HCl, 10—15, 82, 109/10, 1,4387, 0,9872; C_2H_5; C_2H_5, HCl, <0 — кипячение, 85, 121/10, 1,4345, 0,9509. Конденсация I (R-CH_3) с CH_3OH в присутствии активированной глины (15°— кипячение) приводит к 2-метокси-3-метоксиметил-3,5-диметил-3,4-дигидропирану (IV), выход 73%, т. кип. 78—79°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4488. К р-ру 18,6 *г* IV в 30 *мл* CH_3OH добавляют 10 *мл* 2%-ного р-ра HCl в CH_3OH, оставляют на несколько дней при ~20°, подщелачивают CH_3ONa и выделяют III. При гидрировании IV (760 *мм*, 20°) над Pt (из PtO_2) поглощается 1 моль H_2 и образуется 2-метокси-3-метоксиметил-3,5-диметилтетрагидропиран, выход 72%, т. кип. 86—87°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4398. II являются стойкими продуктами. После кипячения III со спирт. р-ром HCl продуктов гидролиза не обнаружено. I получают из α-метилакрилальдегида и спиртов по описанному методу I (R-CH_3), т. кип. 110°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4457, *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 207° (из этилацетата): I (R = C_2H_5), т. кип. 117—119°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4424, *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 169—170° (из этилацетата). Оба I легко полимеризуются при ~20°. Свежеперегнанный I (R = CH_3) по данным ИК-спектра содержит не более 1—2% изомерного δ-лактона. Часть V см. РЖХим, 1955, 37190. М. Г.

9786. Применение принципа винилогии в химии производных γ-пирона. Шёнберг, Махмуд Мохамед Сидки, Гамиль Азиз (The application of the principle of vinylogy to the chemistry of γ-pyrone derivatives. Schönberg Alexander, Mahmoud Mohamed Sidky, Gamil Aziz), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5115—5117 (англ.)

В связи с невозможностью непосредственного установления способности тиокетонов типа $RC(S)CH_3$ (ТК) к альдольным и кротоновым конденсациям из-за их легкой полимеризуемости проведены конденсации ароматич. альдегидов с 2-метил-4-тиохромоном (Ia) 2,3-диметил-4-тиохромоном (IIa) и 2,3-диметил-1,4-дитиохромоном (IIIa), являющимися винилогами ТК, в присутствии пиперидина. Р-ции дали положительный результат, из чего следует, что ТК в принципе способны к конденсациям. Ia при взаимодействии с *n*-нитрозодиметиланилином (IV) дает Iж, что доказывает принципиальную возможность р-ции ТК с IV. В противоположность многим ТК 2,6-дифенил-4-тиопирон (V)

I Y = O, R′ = H; II Y = O, R′ = CH_3; III Y = S, R′ = CH_3; Ia, IIa, IIIa R = CH_3; Iб, IIб, IIIб R = $CH=CHC_6H_4OCH_3$-*n*; Iв, IIв R = $CH=CHC_6H_5$; Iг, IIг R = $CH=CHC_6H_3$<(O)(O)>CH_2(3′, 4′) Iд R = $CH=CHCH=CHC_6H_5$, Ie R = $CH=CHC_6H_4N(CH_3)_2$-*n* Iж R = $CH=N(O)C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*

при нагревании до 170—180° отщепляет серу, давая тетрафенилэтилен, что объясняют винилогией V и тиобензофенона, для которого эта р-ция характерна. 2,6-диметилтио-4-тио-3,5-дифенил-1-тиопирон (VI) при т-ре 240—250° изомеризуется в 4,6-диметилтио-3,5-дифенил-1-α-пирон. По мнению авторов, это объясняется винилогией VI с диметилтритиокарбонатом. Легкость деметилирования виснагина (VII) и келлина (VIII) в положении 5 объясняют винилогией с эфиром $RCOOCH_3$ (H. Abu Shady, Tatio O. Soine, J. Amer. Pharmac. Assoc., 1952, **41**, 395). Показано, однако, что являющийся винилогом сложного эфира виснагинон не гидролизуется в условиях деметилирования VII и VIII. 1 *г* 2-метилхромона, 1 *г* P_2S_5 и 30 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, фильтруют горячим, осадок извлекают кипящим C_6H_6, упаривают досуха, выход Ia 70—80%, т. пл. 95° (из сп.; испр.). Аналогично получают IIa и IIIa с выходом 70—80%. Эквимолекулярные кол-ва

тиохромона и ароматич. альдегида растворяют в 20 *мл* абс. спирта, добавляют несколько капель пиперидина, оставляют на 24 часа при 25°, осадок кристаллизуют из спирта, выход продукта конденсации 30—50%. Получены следующие продукты конденсации (даны т. пл. °С): **Iб**; 188; **Iв**, 164, **Iг**, 196, **Iд**, 157, **Iе**, 176, **IIб**, 170, **IIв**, 148, **IIг**, 204, **IIIб**, 143. Из 0,44*г* **Iа** и 0,37 *г* **IV** в аналогичных условиях получают **Iж**, выход ~20%, т. пл. 236° (из сп.). **I**(б—е), **II**(б—г) и **IIIб** дают с $HgCl_2$ в бензольном р-ре окрашенные комплексные соединения. К р-ру 0,5 *г* **VII** в 20 *мл* диоксана добавляют 15 *мл* HCl (1 : 1), кипятят час, выход дезметилвиснагина 0,32 *г*, т. пл. 155—156°. М. К.

9787. Ацетали кетенов. XXXII. Конденсация диметилацеталя кетена с различными альдегидами и кетонами. Мак-Элвейн, Деггингер, Бихан (Ketene acetals. XXXII. The condensation of ketene dimethylacetal with various aldehydes and ketones. McElvain S. M., Degginger Edward D., Behun John D.), J. Amer. Chem Soc., 1954, **76**, № 22, 5736—5739 (англ.)

Ранее (McElvain S. M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 260; и 1944, **66**, 1077) считали, что при взаимодействии диэтилацеталя кетена с α,β-непредельными карбонильными соединениями последние реагируют в положении 1,2, образуя производные циклобутана. В настоящей работе показано, что диметилацеталь кетена (**I**) присоединяет α,β-непредельные альдегиды [акролеин (**II**), коричный альдегид (**III**)] и кетоны [бензальацетон (**IV**)] в положение 1,4, образуя соответствующие 2,2-диметокси-2,3-дигидропираны, строение которых доказано окислением в β-замещ. глутаровые к-ты и превращением в метиловые эфиры γ-формил-(а в случае **IV** в γ-ацетил)-масляной к-ты при гидролизе. При взаимодействии капронового альдегида (**V**) с **I** (мол. соотношение 1 : 3) образуется метиловый эфир октен-2-овой-1 к-ты (**VI**), а из ацетальдегида (**VII**) и **I** образуется метиловый эфир кротоновой к-ты (**VIII**). Р-ция **V** с **I** сопровождается кротоновой конденсацией **V** с образованием 5-формилундецена-5, т. кип. 110°/7 *мм*, n_D^{25} 1,4540, d_4^{25} 0,837; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 131—132,5° (из сп.). При взаимодействии (при 200°) с CH_2O **I** восстанавливается в диметилацеталь ацетальдегида, CH_2O окисляется в глиоксаль. Бензальдегид и ацетон не реагируют с **I**. 0,25 моля **I** и 0,275 моля **II** нагревают 8 час. при 150°; перегонкой выделяют 2,2-диметокси-2,3-дигидропиран (**IX**), выход 70%, т. кип. 47—48°/7 *мм*, 60—62°/16 *мм*, n_D^{25} 1,4427, d^{25} 1,055, $\lambda_{макс}$ 6,1 μ. 0,176 моля **II**, 0,16 моля **I**, 25 *мл* C_6H_6 и 2,46 *г* (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ кипятят 1 час; выход **IX** 43%. 0,1 моля **IX** смешивают с 0,1 моля воды + 1 капля конц. HCl, получают метиловый эфир γ-формилмасляной к-ты, выход 74%, т. кип. 79—80°/6 *мм*, n_D^{25} 1,4246, d_4^{25} 1,069; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 110—111,5°. Из 0,15 моля **III** и 0,15 моля **I** (150°, 24 часа) получен 2,2-диметокси-4-фенил-2,3-дигидропиран (**X**), выход 59%, т. кип. 154—155°/13 *мм*, n_D^{25} 1,5277, d_4^{25} 1,083. 16,3 *г* **X** гидролизуют 1,33 *мл* воды и 4 каплями конц. HCl при 100°, 2 часа; выход метилового эфира γ-формил-β-фенилмасляной к-ты (**XI**) 66%, т. кип. 112°/0,3 *мм*, n_D^{25} 1,5124, d_4^{20} 1,082; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 121—124° (из этилацетата-сп.; 1 : 4). При окислении **XI** водн. $KMnO_4$ при 0° получена β-фенилглутаровая к-та, т. пл. 141—141,5° (из бзл.). Из 0,15 моля **IV** и 0,15 моля **I** (200°, 24 часа) получают 2,2-диметокси-4-фенил-6-метил-2,3-дигидропиран (**XII**), выход 30%, т. кип. 106—108°/0,4 *мм*, n_D^{25} 1,5167, d_4^{25} 1,062. **XII** гидролизуется в метиловый эфир γ-ацетил-β-фенилмасляной к-ты, выход 79%, т. кип. 121—122°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,5070; семикарбазон, т. пл. 121—124° (из эф.-петр. эф.-абс. сп.). Из 0,4 моля **V** и 0,4 моля **I** (200°, 24 часа) перегонкой на колонке выделен **VI**, выход 19%, т. кип. 89—91°/9 *мм*, n_D^{25} 1,4370, d_4^{25} 0,894. *п*-Бромфенациловый эфир октен-2-овой-1 к-ты (получен после гидролиза **VI**), т. пл. 91—92,5°. Из 0,68 моля **VII** и 0,68 моля **I** (150°, 24 часа) после фракционирования смеси выделены: кротоновый альдегид, выход 5%; метилортоацетат, выход 17%, т. кип. 107—109°; **VIII**, выход 14%, т. кип. 119—120°; 28—30°/0,18 *мм*, n_D^{25} 1,4190, d_4^{25} 0,936; *п*-бромфенациловый эфир кротоновой к-ты (получен после гидролиза **VIII**), т. пл. 94,5—96°. Сообщение XXXI см. РЖХим, 1954, 46274. Н. М.

9788. Исследование производных 2,3-дигидропирандиона-2,4. Сообщение II. Кёгль, Салеминк (Untersuchungen über Derivate von 2,3-Dihydro-pyran-2,4-dion. (2. Mitteilung). Kögl F., Salemink C. A.), Recueil. trav. chim., 1955, **74**, № 4, 221—240 (нем.)

Производные 2,3-дигидропирандиона-2,4 (**I**) с разветвленными боковыми цепями обладают повышенным бактериостатич. действием. **I** получены замыканием (нагревание, 200—240°, 4—18 час. с 50 *мг* $NaHCO_3$) метиловых эфиров алкоилуксусных к-т, которые синтезированы действием хлорангидридов к-т на натрацетоуксусный эфир с последующим расщеплением полученных метиловых эфиров ацетилалкоилуксусных к-т метилатом Na. 28 *г* α-метилвалериановой к-ты нагревают 3 часа с PCl_3, полученный α-метилвалерилхлорид (21,5 *г*) по каплям прибавляют к 70 *г* натрацетоуксусного эфира в 300 *мл* абс. C_6H_6, нагревают 15 мин. при 100° и при 0° подкисляют 5%-ной H_2SO_4. После отгонки C_6H_6 остаток смешивают с р-ром 6 *г* Na в 190 *мл* абс. CH_3OH, оставляют 18 час. при 0° и подкисляют 10%-ной H_2SO_4, получают метиловый эфир (α-метилвалерил)-уксусной к-ты (**II**), выход 33%. т. кип. 93—94°/12 *мм*. Аналогичным образом получены метиловые эфиры: (β-метилвалерил)-уксусной к-ты (**III**), выход 53,5%, т. кип. 102°/16 *мм*; (α,γ-диметилвалерил)-уксусной к-ты (**IV**), выход 58%, т. кип. 100—110°/10 *мм*, (β, β-диметилвалерил)-уксусной к-ты (**V**), выход 38%, т. кип. 102—104°/10 *мм*; (α-метилкапронил)-уксусной к-ты (**VI**), выход 50%, т. кип. 112—113°/12 *мм*; (β-метилкапронил)-уксусной к-ты (**VII**), выход 35%, т. кип. 121—123°/12 *мм*; (δ-метилкапронил)-уксусной к-ты (**VIII**), выход 41%, т. кип. 118—120°/15 *мм*; (α, δ-диметилкапронил) уксусной к-ты (**IX**), выход 50%, т. кип. 122—124°/15 *мм*; (β, δ-диметилкапронил)-уксусной к-ты (**X**), выход 47%. т. кип. 117—119°/12 *мм*; (α-метилгептаноилил)-уксусной, к-ты (**XI**), выход 50%, т. кип. 125—127°/14 *мм*; (α, ε-диметиленантил)-уксусной к-ты (**XII**), выход 50%, т. кип. 125—127°/14 *мм*; (α-метилкаприлил) уксусной к-ты (**XIII**) выход 40%, т. кип. 134—138°/17 *мм*; (β,ζ-диметилкаприлил)-уксусной к-ты (**XIV**), выход 66,5%, т. кип. 103—105°/0,1 *мм*; (α-метилкапринил)-уксусной к-ты (**XV**), т. кип. 100°/0,1 *мм*; (δν-диметилдецилил)-уксусной к-ты (**XVI**), выход 33%, т. кип. 115—118°/0,1 *мм*; (α-метилмиристинил)-уксусной к-ты (**XVII**), выход 55%, т. кип. 170—175°/0,7 *мм*; (α-этилбутирил)-уксусной к-ты (**XVIII**), выход 30%, т. кип. 85—90°/10 *мм*; (α-этилвалерил)-уксусной к-ты (**XIX**), выход 40%, т. кип. 102—105°/12 *мм*; (β-этилкапронил)-уксусной к-ты (**XX**), выход 55%, т. кип. 124—126°/14 *мм*; (β-пропилкапронил)-уксусной к-ты (**XXI**), выход 25%, т. кип. 133—137°/12 *мм*; (α-бутилкапронил)-уксусной к-ты (**XXII**), выход 55%, т. кип. 102—104°/0,19 *мм* (из остатка от **XXII** выделен этиловый эфир ацетил-(α-бутилкапронил)-уксусной к-ты, т. кип. 135°/0,09 *мм*);

фитилацетилуксусной к-ты (XXIII), выход 50%. т. кип. 182—185°/0,04 *мм*; ундециленилуксусной к-ты (XXIV), выход 20%, т. кип. 126—128°/1,8 *мм*. I получены (Hahn A., Org. Synth., 1940, **20**, 26) в следующих условиях (даны метиловые эфиры алкоилуксусных к-т, их кол-во, т-ра нагрева в °С, продолжительность, I в часах, их вывод и константы): II, 15 *г*, 200—210, 6,5, 3-(α-метилвалерил)-6-(α-метилбутил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 37%, т. кип. 136—138°/0,4 *мм*; III, 13 *г*, 220, 18, 3-(β-метилвалерил)-6-(β-метилбутил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 53%, т. кип. 135°/0,05 *мм*; IV, 28 *г*, 210, 6, 3-(α, γ-диметилвалерил)-6-(α, γ-диметилбутил)-2,3-дигидропирандион-2,4 (XXV), 35%, т. кип. 130—135°/0,1 *мм*; V, 12 *г*, 200—220, 6, 3-(β, β-диметилвалерил)-6-(β, β-диметилбутил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 30%, т. кип. 142—144°/0,1 *мм*; VI, 56 *г*, 200—215, 4, 3-(α-метилкапронил)-6-(α-метилпентил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 35%, т. кип. 165—167°/0,4 *мм*; VII, 14 *г*, 200—210, 4, 3-(β-метилкапронил)-6-(β-метилпентил)-2,3-дигидропирандион-2,4 (XXVI), 30%, т. кип. 160—162°/0,3 *мм*; VIII, 34,5 *г*, 200—210, 8,3-(δ-метилкапронил)-6 (δ-метилпентил)-2,3-дегидропирандион-2,4 (XXVII), 37%, т. кип. 153—154°/0,08 *мм*; IX, 24 *г*, 210—230, 10, 3-(α, δ-диметилкапронил)-6-(α,δ-диметилпентил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 25%, т. кип. 146—147°/0,31 *мм*; X, 14 *г*, 200—210, 6, 3-(β, δ-диметилкапронил)-6-(β, δ-диметилпентил)-2,3-дигидропирандион-2,4 (XXVIII), 40%, т. кип. 144—147°/0,05 *мм*; XI, 12 *г*, 200—220, 8, 3-(α-метилгептаноил)-6-(α-метилгексил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 15%, т. кип. 145—149°/0,05 *мм*; XII, 15 *г*, 200—210°, 6,3-(α,ε-диметилгептаноил)-6-(α-метилгексил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 30%, т. кип. 182—186°/0,6 *мм*; XIII, 15 *г*, 200—220, 8, 3-(α-метилкаприлил)-6-(α-метилгептил)-2,3-дигидропирандион-2,4 10%, т. кип. 192—195°/0,12 *мм*; XIV, 12 *г*, 200—220, 6, 3-(β,ζ-диметилкаприлил)-6-(β,ζ-диметилгептил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 30%, т. кип. 204°/0,05 *мм*; XV, 10 *г*, 210—220, 8, 3-(α-метилкапринил)-6-(α-метилнонил)-2,3-дигидропирандион-2,4 10%, т. кип. 226°/0,2 *мм*; XVI, 8 *г*, 220, 8, 3-(δ,ν-диметилдецилил)-6-(δ,ν-диметилнонил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 5%, т. кип. 210°/0,1 *мм*; XVII, 10 *г*, 240, 8, 3-(α-метилмиристинил)-6-(α-метилтридецил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 23,5%, т. кип. 167—175°/0,06 *мм*; XVIII, 16 *г*, 200—210, 6, 3-(α-этилбутирил)-6-(α-этилпропил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 38%, т. кип. 104—110°/0,05; XIX, 10 *г*, 200—210, 6, 3-(α-этилвалерил)-6-(α-этилбутил)-2,3-дигидропирандион-2,4 (XXIX), 60%, т. кип. 137—140°/0,1 *мм*; XX, 10 *г*, 200—215, 6, 3-(β-этилкапронил)-6-(β-этилпентил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 28%, т. кип. 120°/0,05 *мм*; XXI, 12 *г*, 200—225, 6,3-(β-пропилкапронил)-6-(β-пропилпентил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 35%, т. кип. 175°/0,2 *мм*; XXII, 18 *г*, 220, 8, 3-(α-бутилкапронил)-6-(α-бутилпентил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 10%, т. кип. 160—164°/0,1 *мм*; XXIII, 26 *г*, 200—300, 4, 3-(фитилацетил)-6-(гомофитил)-2,3-дигидропирандион-2,4, 15%, т. кип. 250—260°/0,07 *мм*; XXIV, 37 *г*, 210—220, 6, 3-ундециленил-6-(дец-ω-енил)-2,3-дигидропирандион-2,4, выход 6%, т. пл 62—63°. Коротким нагреванием эфиров алкоилуксусных к-т с 90%-ной H_2SO_4 получены: 6-*трет*-бутил-2,3-дигидропирандион-2,4, выход 25%, т. пл. 138°; 6-(α-метилкапронил)-2,3-дигидропирандион-2,4, выход 10%, т. кип. 130°/0,1 *мм*; 6-(β-метилкапронил)-2,3-дигидропирандион-2,4, выход 35%, т. пл. 10—12°; 3-валерил-6-изопронил-2,3-дигидропирандион-2,4, выход 20%, т.кип. 130°/0,4 *мм*. Наиболее сильное торможение роста у *Staphylococcus aureus* вызывают XXV, XXVIII и XXIX, которые даже в разбавлении 1 : 10^7 после 3 дней продолжают свое действие. Чем больше заместитель, тем меньше действие оказывают I на рост бактерий. Введение желатин-гидролизата вместо смеси аминокислот уменьшает действие I, но все же оно остается сильнее действия соответствующих соединений с нормальными боковыми цепями. Рост *Bacillus mesentericus vulgatus mucosus* наиболее сильно тормозит XXVI (1,5 γ/*мл*, 6 дней, 100%-ное торможение), а у *Mycobacterium phlei* наиболее сильное торможение роста вызывает XXVII (0,5 γ/*мл*, 3 дня, 100%-ное торможение). (См. также сообщение I, Recueil trav. chim., 1952, **71**, 779.) А. З.

9789 К. Химия 4-оксикумарина. Сообщение II. Производные 4′-окси-(1,2-пироно-5′6′-34-кумарина). Циглер, Юнек (Zur Chemie des 4-Oxy-cumarins. II. Mitteilung: 4′-Oxy-(1,2-pyrono-5′,6′ : 3,4-cumarin)-Derivate. Ziegler E., Junek H.), Monatsch. Chem., 1955, **86**, № 3, 506—510 (нем.)

При циклизации ди-(2-метил-4-хлорфенилового) эфира малоновой к-ты (I) нагреванием с $AlCl_3$ образуется 4-окси-6-хлор-8-метилкумарин (II) с примесью 3-ацетил-4-окси-6-хлор-8-метилкумарина (III) и 4′-окси-6-хлор-8-метил-(1,2-пироно-5′,6′-3,4-кумарина) (IV), что объясняется промежуточным образованием кетен-эфира 2-CH_3-4-Cl-$C_6H_3OCOCH{=}CO$ и недоокиси углерода. Аналогично протекает циклизация ди-(4-хлорфенилового) (V), ди-(4-бромфенилового) (VI) и ди (3,4-дихлорфенилового) (VII) эфиров малоновой к-ты. При конденсации ди-(2,4-дихлорфенилового) эфира малоновой к-ты (VIII) образуется только соответствующий пиронокумарин (IX). Смесь I и $AlCl_3$ (1 : 2) нагревают 15 мин. при 180°, плав разлагают, перегоняют с паром и получают II, выход 25—30%, т. пл. 280° (из $C_6H_5NO_2$). От фильтрата отгоняют $C_6H_5NO_2$ с паром и остаток извлекают горячим циклогексаном. В осадке IV, т. пл. 212—213° (из водн. диоксана). Из циклогексанового р-ра выпадает III, т. пл. 170° (из сп.). Аналогично из V получают 6-хлор-4-оксикумарин, выход 50%, т. пл. 264° (из $C_6H_5NO_2$) и 4′-окси-6-хлор-(1,2-пироно-5′,6′-3,4-кумарин), выход 6—10%, т. пл. 267° (из $C_6H_5NO_2$); из VI — 6-бром-4-оксикумарин, выход 90%, т. пл. 276° (из $C_6H_5NO_2$), 3-ацетил-6-бром-4-оксикумарин, т. пл. 196—197° (из лед. CH_3COOH) и 4′-окси-6-бром-(1,2-пироно-5′,6′-3,4-кумарин), т. пл. 250° (из диоксана); из VII — 4-окси-6,7-дихлоркумарин, выход 50%, т. пл. 269° (из $C_6H_5NO_2$); (ацетильное производное, т. пл. 145—147° (из CCl_4)), и 4′-окси-6,7-дихлор-(1,2-пироно-5′,6′-3,4-кумарин), выход 40%, т. пл. 262° (из $C_6H_5NO_2$); ацетильное производное, т. пл. 240° (из бзл.), а из VIII—IX, выход 40%, т. пл. 232,5° (из диоксана); ацетильное производное, т. пл. 200—201° (из разб. CH_3COOH), и немного 3-ацетокси-4-окси-6,8-дихлоркумарина (0,6 *г* из 16 *г* VII), т. пл. 194,6° (из разб. CH_3COOH). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 45883. А. Р.

9790. Антикоагулянты. XXVIII. О новом аналоге пелентана с весьма высокой противосвертывающей активностью. Прохазка, Трчка (Studie o antikoagulačních látkách XXVIII. O novém, antikoagulačně velmi účinném analogu pelentanu. Procházka Zělimír, Trčka Václav), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 4, 169—172 (чеш.)

С целью исследования влияния на противосвертывающую активность этилового эфира α,α-ди-(4-оксикумарил-3)-уксусной к-ты (I) (так называемый пелентан) замены 4-оксикумаринового ядра таутомерным хромоновым ядром синтезирован этиловый эфир (хромонил-3)-(4′-оксикумаринил-3′)-уксусной к-ты (II), который оказался в 50 раз активнее I. Токсичность II по отношению к мышам примерно равна, а по отношению к крысам в 8 раз выше токсичности I. Противосвертывающее действие II можно блокировать введением витамина K_1. Смесь 15 *г* этилового эфира α-(4-оксикумаринил-3)-β-(2-оксибензоил)-пропионовой к-ты, 353 *мл* абс. этилформиата и 3,9 *г* Na через 3 дня

(0°) дала осадок, р-р которого в 1 *л* воды при подкислении 15 *мл* конц. HCl дал 12,3 *г* **II**, т. пл. 176—178° (из сп.); метиловый эфир **II** (2 *г* **II**, эфир. р-р CH_2N_2), выход 1,6 *г*, т. пл. 121—123° (из. сп.); ацетат **II** (1 *г* **II**, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипячение 45 мин., обычная т-ра 3 дня), выход 1 *г*, т. пл. 152—154° (из ацетона). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 3874.

И. К.

9791. Реакция флаванона и флаванонола-3 с N-бромсукцинимидом: новый метод получения флавонола-3. **Богнар, Ракоши** (Reaction of flavanone and of flavanon-3-ol with N-bromosuccinimide: a new method for the preparation of flavon-3-ol. Bognár Rezsö, Rákosi Miklós), Chemistry and Industry, 1955, № 27, 773 (англ.)

При обработке флаванона N-бромсукцинимидом (**I**) получается смесь флавона (**II**) и 3-бромфлаванона (**III**), т. пл. 126—126,5°. **I** выпадает прямо из реакционной смеси, а **III** выделяют из р-ра в CCl_4. **III** при действии 10%-ной водн. щелочи при 20° в течение 10 мин. превращается во **II**. Нагревание **II** с 15%-ной щелочью (Zemplén G., Bognár R., Ber., 1943, **76**, 452) ведет к образованию 2-оксидибензоилметана. Флаванонол-3 при действии **I** дегидратируется до флаванола-3. Г. Ш.

9792. Окислительное расширение кольца ауронов в флавонолы. **Фицморис, О'Салливан, Филбин, Уилер, Гейсман** (Oxidative ring expansion of aurones to flavonols. Fitzmaurice W. E., O'Sullivan W. I., Mrs, Philbin E. M., Wheeler T. S., Geissman T. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 23, 652—653 (англ.)

При взаимодействии ауронов (**Iа, б**) с щел. р-ром H_2O_2 получены флавонолы (**IIа, б**), а в случае **Iв**, наряду с **IIв**, образуется окись **Iв** (т. пл. 157°).

I II III

а R = R′ = R″ = H, R‴ = OCH_3; **б** R = R″ = R‴ = H, R′ = OCH_3;
в R = R‴ = H, R′ = R″ OCH_3; **г** R = CH_3, R′ = R″ = R‴ = H;
д R = CH_3, R′ = R″ = H, R‴ = OCH_3

При действии Na_2O_2 в пиридине на **I а, г, д** получены бензоилкумараноны (**IIIа, г, д**). В этих же условиях флавоны превращаются с хорошими выходами в *о*-оксидибензоилметаны. Р. О.

9793. Синтез и свойства 5-фенил-2-и-3-тиофен-олов. **Козак, Пальчак, Стил, Селуиц** (The synthesis and properties of the 5-phenyl-2- and 3-thiophene-ols. Kosak Alvin I., Palchak Robert J. F., Steele Wallace A., Selwitz Charles M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4450—4454 (англ.)

Описаны синтез и свойства 5-фенилтиофен-ола-2 (**I**) и 5-фенилтиофен-ола-3 (**II**). Дегидрированием 2-(1-циклогексенил)-тиофена (**III**) хлоранилом получают 2-фенилтиофен (**IV**). **IV** бромируют в положение 5 и соответствующий Гриньяров реактив (или Li-производное) окисляют O_2. Образуется **I** и немного 5,5′-дифенил-2,2′-дитиенила (**V**). При незначительном изменении условий иногда образуется лишь ди-γ-лактон-*бис*-(β-меркаптостирил)-малеиновой к-ты (**VI**). **I** также синтезируют из β-бензоилпропионовой к-ты (**VII**) и P_2S_5; при взаимодействии 1-фенилбутена-1 и S **IV** образуется лишь с выходом 1,6%. **I** и **II** в р-рителях основного характера легко окисляются атмосферным O_2 соответственно в **VI** (т. пл. 304—305° (из диоксана)) и в 5,5′-дифенил-$\Delta^{2,2'}$-(3H, 3′H)-битиофендион-3,3′. **I** и **II** существуют в кето- и енольной форме, образуют простые и сложные эфиры и конденсируются с C_6H_5CHO. По данным УФ-спектров **I** и **II** енольные формы преобладают в спирт. р-рах, а кетонные в р-рах в $CHCl_3$. 3-фенил-1,2-дитиациклопентен-3-он-5 (**VIII**) синтезируют по Friedländer, Kielbasinski (Ber., 1912, **45**, 3389), выход 47% (продукт р-ции извлекают ацетоном, а затем сп.), т. пл. 116—116,8° (из CH_3OH). К 25 *г* $ClCH_2COOH$ в 1,5 *л* воды при 0° прибавляют эквимолекулярное кол-во Na_2CO_3 и сейчас же добавляют р-р 170 *г* **VIII** в 484 *г* расплавленного $Na_2S \cdot 9H_2O$, отфильтровывают непрореагировавший **VIII**, фильтрат подкисляют HCl, 1 : 1, выделяется *цис*-4-кето-6-фенил-3,7-дитиа-5-нонендикислота (**IX**), выход (неочищ.) 56%, т. пл. 156,5—157° (из CH_3COOH). Смесь 200 *г* **IX**, 200 *г* безводн. CH_3COONa и 600 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 4 часа при 100°, разлагают водой, из осадка извлекают легким бензином ацетат **II** (**X**), выход 90%, т. пл. 72—75°. 5 *г* **X** нагревают несколько минут с 200 *мл* спирта и 10 *мл* 10%-ного NaOH; выход **II** 59%, т. пл. 78° (из петр. эф.). **III** получен по Fieser, Szmuszkovicz, (J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3352), выход 80%, т. кип. 107—108°/7 *мм*. Смесь 120 *г* хлоранила, 41 *г* **III** и 150 *мл* C_6H_6 кипятят 24 часа, фильтрат промывают 12%-ным NaOH, получают **IV**, выход 74—87%, т. кип. 109—110°/4 *мм*, т. пл. 37—37,5° (из водн. CH_3OH), разлагается при ~20°. Смесь 45 *г* **IV**, 49,5 *г* N-бромсукцинимида, 1 *г* $(C_6H_5COO)_2$ и 230 *мл* CCl_4 кипятят 7,5 часа, выделяют 2-бром-5-фенилтиофен (**XI**), выход 88%, т. пл. 85—86° (из эф.). Кипящий р-р 83 *г* **IV** в 500 *мл* CCl_4 бромируют 83 *г* Br_2 в 500 *мл* CCl_4, выход **XI** 85%. К RMgX (из 23,9 *г* **XI**, 6,5 *г* Mg и 18,5 *г* *изо*-C_3H_7Br в 20 *мл* эф.) прибавляют 10 *г* *изо*-C_3H_7Br в 30 *мл* эфира и кипятят 1 час, затем (в замкнутой системе) насыщают O_2 при < 7,5°. Смесь охлаждают 12 час. в смеси лед-соль, затем выливают в смесь твердой CO_2 + разб. H_2SO_4, осаждается **IV**. Эфирный р-р разбавляют C_6H_6 и извлекают 12%-ным NaOH (3 × × 50 *мл*). Из органич. слоя выделяют еще **IV**, всего 0,51 *г*, т. пл. 241—242° (из бзл.). Щел. вытяжки подкисляют, извлекают эфиром, эфирные р-ры обрабатывают $NaHCO_3$ (для удаления 0,57 *г* 5-фенилтиофен-2-карбоновой к-ты, т. пл. 186—187°), эфир отгоняют, остаток растворяют в CH_3OH и осаждают **I** водой, выход 30%, т. пл. 81,5—81,8°; неустойчив, вызывает дерматит. 2-фенил-5-тиениллитий (из 23,8 *г* **IV**, 0,23 моля *н*-C_4H_9Li, 185 *мл* эф.) и 0,4 моля эфирного р-ра циклогексил-MgBr насыщают O_2 при ⩽ —20°, смесь охлаждают 18 час., фильтруют, подкисляют, выделяют **I**, выход 30%. 46,7 *г* P_2S_5 в 275 *г* горячего пиридина прибавляют к р-ру 35,6 *г* **VII** в 100 *г* пиридина и 400 *мл* $CHCl_3$ и в токе N_2 кипятят 80 мин., прибавляют 466 *мл* HCl (к-ты) и лед, экстрагируют $CHCl_3$; **I** извлекают из вытяжки 6%-ным NaOH, выход 22% (из эф.); при доступе O_2 главным образом получается **VI**. К 5 *г* **II** и 1,6 *г* KOH в 20 *мл* воды при 0° в токе N_2 прибавляют за 1 час 3 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 20 мин., извлекают эфиром 3-метокси-5-фенилтиофен (**XII**), выход (неочищ.) 60%, т. кип. 141—142°/3 *мм*. К 0,85 *г* **I**, 0,75 *г* C_6H_5CHO и 25 *мл* CH_3OH прибавляют HCl (к-ту) до помутнения. Через 3 часа р-ритель удаляют, выделяют 2-фенил-4-бензаль-5-кето-3,4-дигидротиофен, т. пл. 64,5—65° (из петр. эф.). 1 *г* **I**, 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 1 *г* Zn-пыли и 2 капли $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH$ кипятят до обесцвечивания, добавляют 3 капли CH_3COOH, фильтруют, обрабатывают водой и извлекают эфиром ацетат **I**, выход (неочищ.) 77%, т. пл. 55—57° (возгонка в вакууме). Из 8,8 *г* **I**, 2,1 *г* NaOH в 50 *мл* воды и 6,3 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (24 часа, 15—20°) получают 2-метокси-5-фенилтиофен (**XIII**), выход 39%, т. кип. 135—136°/1 *мм*, n_D^{25} 1,6308.

При нитрозировании I удается выделить только VI. Приведены кривые УФ-спектров I, II, IV, XII, XIII.
Е. К.

9794. Нитрование тиофена нитратом меди. Путохин Н. И., Сб. науч. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1955, № 5, 271—273

Разработана новая методика получения нитротиофена (I). К смеси 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 4,5 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ по каплям добавляют при 8—10° р-р 5 *г* тиофена в 10—15 *мл* $(CH_3CO)_2O$, после добавления половины р-ра вносят еще 4,5 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Продолжают прибавление при 8—15° 1,5 часа, затем оставляют на 2 часа при ~20°, отфильтровывают Cu-соли и к фильтрату добавляют лед, получают I, выход 75—85%, т. пл. 44—45°. Р-р 5 *г* тиофена в 10—15 *мл* 80%-ной CH_3COOH нитруют 9 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 20—25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (вносят за четыре приема) при 18—22°, выход I тот же. При применении 60%-ной CH_3COOH I почти не образуется.
Н. Ш.

9795. Получение тиофенамидона и тиофенизоамидона и доказательство их строения. Шилдкнехт, Браун (The preparation and structural proof of thiophene amidone and isoamidone. Schildknecht Edward A., Brown Ellis V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 4, 954—957 (англ.)

Синтезированы тиофеновые аналоги анальгетиков амидона и изоамидона — тиофенамидон (I) и тиофенизоамидон (II). Ди-(2-тиенил)-ацетонитрил (III) конденсируют с 1-диметиламино-2-хлорпропанолом (IV) и образующуюся смесь аминонитрилов (V и VI) разделяют через пикраты. Действием C_2H_5MgBr на V и VI получают I и II. Для доказательства строения I и II последний был синтезирован из III через VI другим путем. Исходную ди-(2-тиенил)-уксусную к-ту (VII) получают гидролизом 0,42 моля 2,2-*бис*-(2-тиенил)-1,1,1-трихлорэтана в 600 *мл* диэтиленгликоля 3,37 моля KOH в 110 *мл* воды (5 час., 128—134°), выход 68—75%, т. пл. 93—94°; этиловый эфир (VIII), выход 86,4%, т. кип. 120°/0,8 *мм*, 147°/2 *мм*. К 100 *г* $(NH_4)_2CO_3$ в насыщ. р-ре NH_3 в 120 *мл* 95%-ного CH_3OH прибавляют 0,5 моля VIII, оставляют на 5 суток и выливают в 1 *л* холодной воды; получают ди-(2-тиенил)-ацетамид (IX), выход 89%, т. пл. 147—148°. Выход IX из хлорангидрида VII (к-ты) и NH_4OH 65—72%. Нагреванием VII с $(NH_4)_2CO_3$ в CH_3COOH получают 79% ди-(2-тиенил)-метана. III получают из 0,33 моля IX, 0,28 моля $POCl_3$ и 30 *г* NaCl в 500 *мл* дихлорэтана (9 час., кипячение), выход 76—83%, т. кип. 184°/2 *мм*, т. пл. 50—51°. К 0,056 моля $LiNH_2$ в 20 *мл* C_6H_6 прибавляют при 45—50° 0,05 моля III, перемешивают (1,5 часа, 45—50°), охлаждают до ~20° и прибавляют по каплям 0,05 моля IV. Нагревают за 2 часа до кипения и кипятят 6 час. После разложения водой выделяют смесь V и VI, выход 71,6%, т. кип. 141—159°/2 *мм*; смесь иодметилатов, т. пл. 132—140°. 0,088 моля V + VI превращают в пикраты, которые кристаллизуют из 2100 *мл* спирта. 1-я фракция — VI-пикрат, выход 19,2 *г*, т. пл. 175—176°; 2-я фракция — V-пикрат, выход 12,1 *г*, т. пл. 139—140° (из сп.). Разложением 19,0 *г* VI-пикрата действием 5%-ного р-ра NaOH получают 9,3 *г* VI, т. кип. 159—160°/2 *мм*. Из 12,0 *г* V-пикрата получают 6,3 *г* V, т. кип. 174—175°/2 *мм*. К р-ру C_2H_5MgBr (из 0,036 моля Mg и 0,036 моля C_2H_5Br в 10 *мл* эфира) прибавляют по каплям 0,019 моля VI в 10 *мл* ксилола, нагревают (3 часа, 100°), разлагают HCl (к-той), экстрагируют C_6H_6 и из водн. слоя подщелачиванием выделяют II, выход 78%, т. кип. 184°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 195—196°. Аналогично из V получают I, выход 52,5%, т. пл. 106—108°; хлоргидрат, т. пл. 194—195°. 0,16 моля $NaNH_2$ и 0,15 моля III в 310 *мл* толуола нагревают при 106° в N_2 до окончания р-ции, медленно вносят при 60° 0,15 моля *п*-толуолсульфоната 1-хлор-2-пропанола, кипятят 18 час., охлаждают и выливают в воду. Из верхнего слоя выделяют 28,1 *г* промежуточного продукта (т. кип. 142—143°/0,5 *мм*), который нагревают (48 час., 150°) с 0,38 моля $(CH_3)_2NH$ и 9,5 *г* $CuSO_4$; получают VI, выход 45%. Из VI и C_2H_5MgBr, как указано выше, получают II, выход 48%. Биологич. активность I приблизительно равна активности амидона.
А. Т.

(2-тиенил)$_2$CRR'

I, V $R = (CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2$
II, VI $R = (CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)$
I, II $R' = COC_2H_5$; V, VI $R' = CN$

9796. 2,4-диаминотиофен; реакция диазотирования 2,4-диаминотиофена и его азопроизводные. Путохин Н. И., Сорокин А. Н., Сб. науч. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1955, № 5, 261—270

Путем нитрования мононитротиофена (I) получают 2,4-динитротиофен (II) (Бабасиниан, J. Amer. Chem. Soc., 1928, 50, 2748), при восстановлении которого получают 2,4-диаминотиофен (III) в виде двойной соли $[C_4H_2S(NH_2)_2 \cdot 2HCl](SnCl_4)_2$ (IV). Разложение последней H_2S приводят к образованию дихлоргидрата III, из которого при действии Ag_2O получают основание III. III диазотируют как в виде хлоргидрата, так и в виде IV, полученное бисдиазосоединение (V) труднее вступает в р-цию диазосочетания, чем диазосоединение из 2-тиениламина (РЖХим, 1954, 41187), причем продукты сочетания с фенолом, анилином и нафтионовой к-той не были выделены и их образование показано лишь крашением шерсти. Семь красителей получены путем сочетания V с β-нафтолом, к-той Шеффера (2-окси-6-сульфонафталин) (VI), α- и β-нафтиламинами, *м*-толуидином, диметиланилином и оксихинолином. В смесь 35 *г* HNO_3 (*d* 1,4) и 55 *г* H_2SO_4 (*d* 1,84) за 30 мин. вносят порциями (до 1 *г*) 20 *г* I при 3—4°, оставляют на 1 час при ~20° и нагревают за 30 мин. до 85°. При охлаждении льдом выпадает II, выход свыше 80%, т. пл. 92° (из сп.). К р-ру 10 *г* II в 150 *мл* спирта, насыщенного HCl-газом, постепенно добавляют 20 *г* Sn-фольги, получают IV, выход 7 *г*. Р-р 3 *г* IV в 4 *мл* воды и 0,5 *мл* конц. HCl обрабатывают H_2S, фильтруют и упаривают при 30—40°, получают хлоргидрат III, выход 0,8—0,9 *г*. К р-ру 1 *г* хлоргидрата III в 20 *мл* воды добавляют 1,0—1,5 *г* влажной Ag_2O, фильтруют и фильтрат упаривают при 30—40°, получают III, выход 0,5 *г*. К 0,5 *г* хлоргидрата III в 5 *мл* воды добавляют 1,3 *г* C_6H_5COCl и 0,5 *г* NaOH в 3 *мл* воды, получают бензоилдиаминотиофен, выход ~ 1 *г*, т. пл. 124° (из C_6H_6). К р-ру 1 *г* IV в 10 *мл* воды и 0,5 *мл* конц. HCl по каплям приливают р-р 0,2 *г* $NaNO_2$ в 1—2 *мл* воды при т-ре ниже 5° и оставляют на 30 мин. при 0°, получают р-р V. Р-р 0,5 *г* хлоргидрата III в 4—5 *мл* воды и 0,2 *мл* конц. HCl диазотируют 0,4 *г* $NaNO_2$ в 2 *мл* воды при 0—5°, получают р-р V. К р-ру V (из 1 *г* IV) приливают при 0—5° р-р 0,5 *г* β-нафтола в 5 *мл* 2 н. NaOH и 8 *мл* воды и оставляют на 10—12 час., получают оранжевый краситель $C_{10}H_6(OH)-N=N-C_4H_2S-N=N-C_{10}H_6(OH)$, выход ~70%. Р-р V (из 1 *г* IV) приливают к 0,7 *г* Na-соли VI в 2 *мл* 2 н. NaOH, 10 *мл* воды при 0—5° и оставляют при 0° на 10—12 час, получают желтый краситель $SO_3Na(OH) \cdot C_{10}H_5-N=N-C_4H_2S-N=N-C_{10}H_5(OH)SO_3Na$, выход 50—60%. Р-р V (из 1 *г* IV) приливают к р-ру 0,5 *г* α-нафтиламина в 4 *мл* спирта при 0—5°, получают коричневый краситель (α) $NH_2C_{10}H_6-N=N-C_4H_2S-N=N-C_{10}H_6NH_2$ (α), выход 85%. Р-р V (из 2 *г* IV) приливают к 1 *г* β-нафтиламина в 10 *мл* спирта при охлаждении, фильтруют и промывают эфиром, получают оранжевый краситель (β) $NH_2C_{10}H_6-N=N-C_4H_2S-N=N-C_{10}H_6NH_2$ (β), выход 50%. Р-р

V (из 1 *г* IV) сочетают с р-ром 0,3 *г м*-толуидина в 4 *мл* воды и 0,4 *мл* конц. HCl. После стояния 10—12 час. на холоду получают желтый краситель $CH_3(NH_2)C_6H_3—N=N—C_4H_2S—N=N—C_6H_3\cdot(NH_2)CH_3$, выход 60%. Р-р V (из 1 *г* IV) приливают к р-ру 0,3 *г* диметиланилина в 4 *мл* спирта; на следующий день выпадает $(CH_3)_2NC_6H_4—N=N—C_4H_2S—N=N—C_6H_4N(CH_3)_2$, выход 60%. Р-р V (из 1 *г* IV) сочетают с щел. р-ром 0,4 *г о*-оксихинолина, получают серый краситель $HOC_{10}H_5N—N=N—C_4H_2S—N=N—C_{10}H_5N(OH)$, выход 30%. Выделить краситель при сочетании IV и бисдиазосоединения из бензидина не удалось. Н. Ш.

9797. **Превращение тиантрен-5-оксида в дибензотиофен действием *н*-бутиллития. Гильман, Сваямпати** (Conversion of thianthrene-5-oxide to dibenzothiophene by *n*-butyllithium. Gilman Henry, Swayampati Dhairyasheel R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3387—3389 (англ.)

Металирование тиантрен-5-оксида (I) действием *н*-C_4H_9Li (II) дает дибензотиофен (III), тиантрен (IV), тиантренкарбоновую-1 к-ту (V) и 2,2-дикарбоксидифенилсульфид (VI), выходы которых меняются в зависимости от кол-ва II и т-ры р-ции. При —40 — —45° и 3 *экв* II получено 34% III, 4% IV и следы V или VI; при —70° и 1,1 *экв* II — 50% III; при —70° и 3 *экв* CI — 52% III; 3,2% IV и 1% VI (т. пл. 229—230° (из (H_3COOH)), а при 5—10° и 2 *экв* II — 10,4% III, 13,2% IV и 8,1% V. К кипящему р-ру 0,4 моля перегнанного IV в 1400 *мл* лед. CH_3COOH в течение 1,5 часа прибавляют 150 *мл* разб. HNO_3, кипятят 15 мин., разлагают 5 *л* ледяной воды и получают I, выход 98%, т. пл. 143—143,5°. II приготовлен по известному методу (Gilman, Beel, Brannen и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1499) (выдержка 2 часа при —30°). К суспензии 0,08 моля I в 200 *мл* абс. эфира при —40° прибавляют 215 *мл* эфирного р-ра 0,24 моля II, перемешивают 5 час. при —40° — —45°, выливают в эфир с твердой CO_2, удаляют CO_2 и эфир, остаток извлекают C_6H_6, экстракт упаривают досуха и кристаллизуют из 90%-ной CH_3COOH. Сублимация в вакууме при 45—50° дает III, т. пл. 98—99° (из CH_3OH); из остатка после сублимации выделяют IV, т. пл. 156—157° (из CH_3OH). Аналогично ведут р-цию при —70° (выдержка 7 час.). При проведении р-ции при 5—10° с 2 *экв* II отделяют III и IV из водн. слоя выделяют к-ту, очищают ее растворением в 10%-ном KOH и после подкисления 10%-ной HCl получают V, т. пл. 225—226° (из 90%-ной CH_3COOH). В. В.

9798. **Циклические дисульфиды. I. 2,3-дитиатетралин и 1,2-дитиагидринден. Лютрингхаус, Хегеле** (Cyclische Disulfide. I. 2,3-Dithia-tetralin und 1,2-Dithia-hydrinden. Lüttringhaus Arthur, Hägele Karl), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 11, 304 (нем.)

Труднодоступный *о*-$HSC_6H_4CH_2SH$ (I) с почти колич. выходом получается при восстановлении «бензотритиона» (II) малонатом лития в бензольно-эфир. р-ре, т. кип. I 125—126°/12 *мм*, ди-*п*-нитробензоильное производное, т. пл. 177—178° (из этилацетата), образует циклич. меркапталь с C_6H_5CHO, т. пл. 113—114° (из бзл.-петр. эф.), и циклич. меркаптол с ацетоном, т. кип. 140—141°/12 *мм*, который при окислении $KMnO_4$ в CH_3COOH превращается в дисульфон, т. пл. 145—146°. Для дегидрирования I к перемешиваемому 7,5%-ному р-ру $FeCl_3$ в лед. CH_3COOH и CH_3OH при 10° постепенно прибавляют 2%-ный р-р I в лед. CH_3COOH и CH_3OH. Реакционную массу разбавляют водой, экстрагируют бензином и после разгонки вытяжки получают 1,2-дитиагидринден (III), выход 40%, т. кип. 130—133°/12 *мм*. III легко полимеризуется под действием света, к-ты, щелочи и воздуха. Дегидрированием *о*-$C_6H_4(CH_2SH)_2$ (IV) при 50—60° умеренно разб. р-ром $FeCl_3$ в лед. CH_3COOH и CH_3OH получают 2,3-дитиатетралин (V), выход 80—84%, т. пл. 80° (из бзл.-ацетона или лед. CH_3COOH после возгонки при 50° и 0,1 *мм* или при 100° и 14 *мм*). При восстановлении V цинком получают IV. При окислении V р-ром H_2O_2 в лед. CH_3COOH или эфир. р-ром надфталевой к-ты образуется моносульфоксид, т. пл. 143° (из бзл.), а при окислении р-ром C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ выделен сульфидсульфон, т. пл. 108° (из воды). V довольно устойчив в р-ре пропиленгликоль-$CHCl_3$ или спирт-$CHCl_3$, но быстро полимеризуется в присутствии пировиноградной к-ты. М. Э.

9799. **О синтезе пиррола по Миллеру—Плёхлу. Трейбс, Дерра** (Über die v. Miller—Plöchl-sche Pyrrol-Synthese. Treibs Alfred von, Derra Rolf), Liebigs Ann. Chem., 1954, **589**, № 3, 176—187 (нем.)

На основании изучения литературных данных (Ber., 1931, **64**, 1111; 1887, **22**, 1492; 1889, **22**, 3090) показано, что при взаимодействии α-(*п*-толуидино)-фенилацетонитрила (I) с коричным альдегидом (II) получается 1-*п*-толил-2,3-дифенилпиррол, а не 1-*п*-толил-2,5-дифенилпиррол, как предполагали Миллер и Плёхл (Ber., 1898, **31**, 2718). Действием I, α-анилинофенилацетонитрила (III) и α-нафтиламинофенилацетонитрила (IV) на алифатич. и ароматич. альдегиды и кетоны с α,β-двойной связью в CH_3OH или C_2H_5OH в присутствии KOH авторами синтезирован ряд производных пирролидина (V) и пиррола (VI). При р-ции кротонового альдегида (VII) с III в CH_3OH (KOH, 45—50°) образуется $CH_3CH=CHCH(OCH_3)N(C_6H_5)CH\cdot(C_6H_5)CN$ (VIII), который в более жестких условиях замыкается в 1,2-дифенил-3-метил-2-циан-5-метоксипирролидин (IX), переходящий при перегонке в 1,2-дифенил-3-метилпиррол (X). При проведении р-ции в C_2H_5OH выделен 1,2-дифенил-3-метил-2-циан-5-этоксипирролидин (XI). В индиферентных р-рителях (тетрагидрофуран или C_6H_6) VII с III не реагирует, что подтверждает приведенный механизм р-ции (участие спиртов). Образование в некоторых случаях OH-группы в положении 5 авторы объясняют гидролизом алкоксигруппы. В *трет*-C_4H_9OH получено в-во, дающее р-цию Эрлиха на VI, но очистить его не удалось. При повторении опытов Бодфорса (Ber., 1931, **64**, 1111) из II и III в C_2H_5OH получен трифенилоксицианпирролидин (т. пл. 177,5°), а в CH_3OH смесь окси- и метоксипроизводного (т. пл. 159°). Также протекает р-ция с *м*-нитробензальацетоном. В случае α-аминонитрилов (XII) с NH_2-группой или аминоацетонитрилов, в α-положении которых нет ароматич. остатка, несмотря на положительную р-цию Эрлиха, выделить пирролы чистыми или в виде производных (перегонкой с перегретым паром, через пикраты, р-цией с $HgCl_2$, сочетанием с $C_6H_5N_2Cl$, р-цией с C_6H_5NCO, C_6H_5COCl, NH_2COCl) не удалось (приведена таблица исходных в-в и результаты испытаний). Р-ция гладко проходила лишь при наличии ароматич. остатков как в α-метиленовой, так и в аминогруппах XII. Попытка синтеза пентафенилпиррола с помощью бензилидендезоксибензоина была безуспешна. Показано, что в р-цию может вступать и CN-группа. Так, при взаимодействии α-анилиноацетонитрила (XIII) с VII или акролеином (XIV) получают главным образом амид α-анилиноуксусной к-ты (XV); альдегид является как бы катализатором этого своеобразного способа омыления нитрилов по схеме XIII + VII → $C_6H_5NHCH_2CON=CH—CH=CHCH_3$ → $C_6H_5NHCH_2CONH_2$ + VII (ср. Ber., 1898, **31**, 2699). К 20 *г* III и 7,5 *г* VII в 100 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям р-р KOH в CH_3OH до pH 8 (разогревание до

$\sim$45—50°) и получают **VIII**, т. пл. 84° (из CH_3OH). 5 *г* **VIII** в 50 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа с 3 *мл* 1 н. р-ра KOH в CH_3OH, выход **IX** 4,8 *г*, т. пл. 129° (из CH_3OH). К 20 *г* **III** и 7,5 *г* **VII** в 100 *мл* C_2H_5OH прибавляют р-р KOH в C_2H_5OH до pH 8 (разогревание до 64°), через 4 дня из р-ра выпадает **XI**, выход 44%, т. пл. 146° (из сп.). При действии Br_2 на **IX** и **XI** выделяется HBr (р-ция замещения). 35 *г* **IX** нагревают до уменьшения газообразования, затем перегоняют в вакууме, закристаллизовавшийся после многих недель дистиллат отжимают на глине и возгоняют в высоком вакууме, выход **X** 98,3%, т. кип. 194°/14 *мм*, т. пл. 37—38°. К 0,09 моля **III** и 0,1 моля **XIV** в 75 *мл* CH_3OH прибавляют при $\sim$0° 1 н. KOH в CH_3OH до pH 8, в одних случаях через сутки выпадают кристаллы 1,2-дифенил-2-циан-5-метоксипирролидина в других — смола, из р-ра которой в эфире выделяют лед. CH_3COOH в-во, выход 27%, т. пл. 157° (из эф.). Аналогично в C_2H_5OH получают 5-этоксипроизводное, выход 14%, т. пл. 170—171° (из эф.), которое при нагревании до 180°, перегонке в вакууме дает 1,2-дифенилпиррол, выход 94%, т. кип. 185°/18 *мм*, т. пл. 92° (из CH_3OH). 10,4 *г* **III** и 4,5 *г* метилвинилкетона в 50 *мл* CH_3OH обрабатывают, как описано для **VII**, выход 2-метил-1,5-дифенил-5-циан-2-оксипирролидина 24,5%, т. пл. 131,5° (разл., из 80%-ного CH_3OH), из которого нагреванием получают 2-метил-1,5-дифенилпиррол, т. пл. 84°. 7 *г* *п*-нитрокоричного альдегида конденсируют с 8 *г* **III** в 100 *мл* CH_3OH при pH 8, выход 1,2-дифенил-3-*п*-нитрофенил-2-циан-5-метоксипирролидина (после продолжительного стояния) 80%, т. пл. 164° (из CH_3OH), из 3 *г* которого получают 1,5 *г* 1,2-дифенил-3-*п*-нитрофенилпиррола, т. кип. 304°/16 *мм*, т. пл. 186° (из CH_3OH или лед. CH_3OOH). Аналогично получают 1,2-дифенил-3-*о*-нитрофенил-2-циан-5-метоксипирролидин, выход 16,8%, т. пл. 183° (из CH_3OH); при возгонке которого образуется 1,2-дифенил-3-*о*-нитрофенилпиррол, выход 65%, красно-коричневые кристаллы, т. пл. 48°. 2,1 *г* **III** конденсируют с 2 *г* *м*-нитробензальацетона в 50 *мл* CH_3OH при pH 8 (разогревание до 50°), выход 2-метил-1,5-дифенил-4-*м*-нитрофенил-5-циан-2-оксипирролидина 45%, т. пл. 144° (разл., из CH_3OH), разложением при 165—170° и возгонкой получают 2-метил-1,5-дифенил-4-*м*-нитрофенилпиррол, выход 90%, т. пл. 157,5°. Конденсируют 2,1 *г* α-фенилкоричного альдегида с 2,1 *г* **III** в 20 *мл* CH_3OH, осажденное водой масло разлагают нагреванием на масляной бане, выход 1,2,3,4-тетрафенилпиррола 62%, т. пл. 175° (из CH_3OH). Из дибензальацетона и **III** получают 1,2,3-трифенил-5-стирил-2-циан-5-оксипирролидин, выход $\sim$ колич., т. пл. 200° (из CH_3OH-эф.), который разлагают при 205°, выход 1,2,3-трифенил-5-стирилпиррола 74%, т. пл. 184° (из CH_3OH); выход повышается до 86%, если разлагать CH_3OH, насыщ. HCl (газом). Из **I** и **VII** получают 3-метил-2-фенил-1-*п*-толил-2-циан-5-метоксипирролидин, выход 87%, т. пл. 188° (из CH_3OH); при перегонке образуется 3-метил-2-фенил-1-*п*-толилпиррол, выход 93%, т. пл. 175° (из лед. CH_3COOH). 12,9 *г* **IV** конденсируют с 3,8 *г* **VII** в 75 *мл* CH_3OH, выход 3-метил-2-фенил-1-α-нафтил-2-циан-5-метоксипирролидина 73%, т. пл. 129° (из CH_3OH), перегонкой получают 3-метил-2-фенил-1-α-нафтилпиррол, выход 87%, т. кип. 200°/0,2 *мм*, т. пл. 68°. Все возгонки проводились в высоком вакууме. Многие **XII** получались по Dubsky (Ber., 1917, **49**, 1048) с выходом 40—50%. Смешивают при $\sim$0° 43 *г* масляного альдегида в 300 *мл* эфира с 40 *г* KCN, 36 *г* NH_4Cl в 100 *мл* воды, затем взбалтывают 6 час., сухой эфирный слой насыщают HCl (газом), выход хлоргидрата α-аминовалеронитрила 33%, т. пл. 102°. 6,6 *г* **XIII** и 3,5 *г* **VII** в 50 *мл* CH_3OH обрабатывают, как описано для получения цианпирролидинов, до pH 8, после многих часов выделяется **XV**, который промывают эфиром, выход 40%, т. пл. 138° (из CH_3OH). 18,9 *г* **XIV** и 31 *г* сульфата α-аминоацетонитрила в спирте обрабатывают теоретич. кол-вом KOH, затем смесь добавляют к KOH в тригликоле, спирт отгоняют, остаток перегоняют с водой, добавляемой по каплям, при 200—210° на колонке, дистиллат фракционируют в вакууме, состав фракции с т. кип. 55—60°/10 *мм* (8,9 *г*) близок к аллилпирролу (за счет участия 2-й молекулы **XIV**). Аналогично проведенная р-ция **XIV** с хлоргидратом α-аминопропионитрила (**XVI**) не дала ожидаемого 2-метилпиррола. В р-ции с **XVI** с **VII** получена фракция с т. кип. 65—71°/10 *мм*, близкая по составу к 2,3-диметилпирролу. При р-ции **II** с **XVI** не удалось выделить (из смеси в-в) чистый 2-метил-3-фенилпиррол. И. Г.

9800. О каталитическом роданировании ароматического ядра. С ё д е р б е к (Über katalytische Rhodanierung von aromatischen Kernen. S ö d e r b ä c k E r i k), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1851—1858 (нем.)

Разработан метод каталитического роданирования ароматических и гетероциклических соединений. Катализаторами служат $AlCl_3$ и $Al(SCN)_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (**I**). В ароматич. ядро не может быть введено более двух SCN-групп. Получены монозамещ. бензола (**II**), мезитилена (**III**), нафталина (**IV**), тиофена (**V**) и фенола (**VI**) и дизамещ. **V** и пиррола (**VII**). **VI** и **VII** роданируются без катализатора. На примере **VI** и **VII** установлено, что степень роданирования не может быть повышена с помощью катализатора. Так как органич. роданиды легко восстанавливаются в меркаптосоединения и окисляются до сульфокислот, роданирование может служить методом введения серы в ароматич. ядро. $(SCN)_2$ получают из $Pb(SCN)_2$ и Br_2. Неочищ. $Pb(SCN)_2$ получают осаждением р-ра $Pb(CH_3COO)_2$ щел. роданидами; от содержащейся в нем основной соли [$Pb(OH)SCN$] его очищают перекристаллизацией из воды. Из $Pb(NO_3)_2$ получают $Pb(SCN)_2$, свободный от основной соли, выход 90%. **I** получают известным методом (Söderbäck E., Liebigs Ann. Chem., 1919, **419**, 280). К р-ру $(SCN)_2$ [из 32 *г* Br_2 и 70 *г* $Pb(SCN)_2$] в 100 *мл* абс. **II**, после отделения $PbBr_2$, прибавляют 18 *г* $AlCl_3$, охлаждают в течение 2 час., добавляют 50 *мл* эфира. Р-р вливают в охлажд. р-р 100 *г* KOH в 300 *мл* воды, органич. слой отделяют, и получают фенилроданид, выход 50%, т. кип. 109°/15 *мм*. Аналогично из 16 *г* Br_2 в 300 *мл* CS_2, 36 *г* $Pb(SCN)_2$, 12 *г* **III** и 9 *г* $AlCl_3$ получают роданмезитилен, выход 67%, т. пл. 71° (из петр. эф.). К р-ру $(SCN)_2$ из 8,3 *г* Br_2 в 70 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 6,4 *г* **IV**, 3 *г* $AlCl_3$ в 4,7 *мл* эфира и 10 *мл* $CHCl_3$, через 30 мин. добавляют 50 *мл* воды и выделяют α-нафтилроданид (**VIII**), выход 7,6 *г*, т. пл. 54° (из петр. эф.). Аналогично из 16,8 *г* Br_2 в 115 *мл* $CHCl_3$, 12,8 *г* **IV** и 8,4 *г* **I** получают 15,4 *г* **VIII**. К р-ру $(SCN)_2$ из 16 *г* Br_2 в 165 *мл* безводн. эфира прибавляют 10,7 *г* **V**, затем при охлаждении — 9 *г* $AlCl_3$ и получают α-родантиофен, выход 13,3 *г*, т. кип. 108—110°/12 *мм*. Аналогично проводят р-цию в присутствии 7,6 *г* **I**. К р-ру $(SCN)_2$ из 16 *г* Br_2 в 155 *мл* эфира прибавляют 4,2 *г* **V** и 9 *г* $AlCl_3$, охлаждают, оставляют на 2 дня и выделяют α, α'-диродантиофен (**IX**), выход 53%, т. пл. 87—88° (из бзн.). Аналогично из 16 *г* Br_2 в 170 *мл* эфира, 4,2 *г* **V** и 8 *г* **I** получают 4,1 *г* **IX**. К р-ру $(SCN)_2$ из 16 *г* Br_2 и 155 *мл* **II** прибавляют 3,35 *г* **VII** и получают α,α'-дироданпиррол, выход 6,2 *г*, т. пл. 114° (из CCl_4); N-метильное производное, выход 91%, т. пл. 118—119°. К р-ру $(SCN)_2$ из 16,8 *г* Br_2 в 165 *мл* эфира прибавляют 9,4 *г* **VI** и 3,5 *г* **I**, охлаждают 5 мин. и выделяют *п*-роданфенол, выход 80%, т. пл. безводн. в-ва 61° (из бзн.), полугидрат, т. пл. 53—54°. Э. Р.

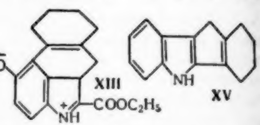
9801. Синтез некоторых производных 5,6-диметоксииндола. Х а р в и (The preparation of some deri-

vatives. of 5 : 6-dimethoxyindole. H a r v e y D. G.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2536 (англ.)

Дано описание улучшенного метода синтеза 5,6-диметоксииндола (I), предложенного ранее (см. Oxford, Raper, J. Chem. Soc., 1927, 417). 5,6-диметоксииндол-альдегид-3 не удалось получить ни прямым введением альдегидной группы в I, ни декарбоксилированием 3-формил-5, 6-диметоксииндолкарбоновой-2 к-ты (II). Суспензию K-производного этилового эфира 4,5-диметокси-2-нитрофенилпировиноградной к-ты (в оригинале 5,6-диметокси), полученного из 50 *г* 4,5-диметокси-2-нитротолуола, обрабатывают 500 *мл* воды и бензольно-эфирный слой экстрагируют 10 × 75 *мл* 7%-ного р-ра NH_3. К водн. р-ру прибавляют 125 *мл* р-ра NH_3 (*d* 0,880), горячий р-р 500 *г* $FeSO_4$ в 800 *мл* воды, нагревают при ~100° 30 мин. и затем кипятят. Шлам извлекают 5 × 1 *л* кипящего 3,5%-ного р-ра NH_3. Фильтрат концентрируют в вакууме и подкислением 5%-ной H_2SO_4 выделяют 5,6-диметоксииндолкарбоновую-2 к-ту (III), выход 35—41%, т. пл. 223° (разл., из сп. или CH_3COOH). Сухую NH_4-соль III (из 20 *г* III) + 10 *мл* глицерина нагревают 30 мин. при 200—210°, выливают в р-р $NaHCO_3$, охлаждают до 0°, через 6 час. получают I, выход 97%, т. пл. 142° (из бзл.). 21 *г* сухой Ag-соли III + 13,5 *г* C_2H_5J в 100 *мл* C_6H_6 кипятят 30 мин. Фильтрат упаривают до 20 *мл*, прибавляют 100 *мл* петр. эфира, получают этиловый эфир III (IV), выход 53—59%, т. пл. 160° (из этилацетата). 5,5 *г* IV, 5,5 *г* $Zn(CN)_2$, 100 *мл* абс. эфира и 100 *мл* сухого $CHCl_3$ обрабатывают сухим HCl (газом) 3 часа при 0° и затем 2 часа при ~20°, и после обычной обработки получают альдимин (V). I моль V в спирте + 1,5 моля разб. NaOH нагревают 15 мин., обрабатывают 1,5 моля анилина, очищают углем, упаривают в вакууме и подкислением разб. H_2SO_4 выделяют анил II, выход 29%, т. пл. 257° (из сп. и диоксана). При обработке разб. H_2SO_4 и затем $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl + CH_3COONa$ получают фенилгидразон, т. пл. 220° (из сп.). А. Г.

9802. Производные индола. Сообщение II. Циклизации в ряду индола. П л и н и н г е р, С у э х и р о (Indolderivate. II. Mitteilung: Cyclisierungen in der Indolreihe. P l i e n i n g e r H a n s, S u e h i r o T a d a s h i), Chem. Ber., 1955, 88, № 4, 550—556 (нем.)

Из этилового эфира 5-метоксииндолкарбоновой-2 (I) и этилового эфира 5-бензилоксииндолкарбоновой-2 к-ты (II) по р-ции Манниха получены этиловый эфир 3-пиперидинометил-5-метоксииндолкарбоновой-2 (III) и этиловый эфир 3-пиперидинометил-5-бензилоксииндолкарбоновой-2 к-ты (IV). III и IV вступают в р-цию обмена с этиловым эфиром циклогексанон-2-карбоновой-1 к-ты (V), образуя этиловый эфир 1-(5-метокси-2-карбэтоксискатил)-циклогексанон-2-карбоновой-1 (VI) и этиловый эфир 1-(5-бензилокси-2-карбэтоксискатил)-циклогексанон-2-карбоновой-1 к-ты (VII). Аналогично из III и IV и бензилового эфира циклогексанон-2-карбоновой-1 к-ты (VIII) получают бензиловый эфир 1-(5-метокси-2-карбэтоксискатил)-циклогексанон-2-карбоновой-1 (IX) и 1-(5-бензилокси-2-карбэтоксискатил)-циклогексанон-2-карбоновой-1 к-ты (X). При каталитич. гидрировании IX и X образуются 1-(5-метокси-2-карбэтоксискатил)-циклогексанон-2 (XI) и 1-(5-окси-2-карбэтоксискатил)-циклогексанон-2 (XII). XI и XII циклизуются при действии H_2SO_4, H_3PO_4 и HBr в лед. CH_3COOH с образованием одного и того же красного кристаллич. в-ва (XIII), для которого на основании сходства его УФ-спектра с УФ-спектром алкалоидов серпентина и альстонина (Bader F., Schwarz H., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1595) и сравнения ИК-спектра XIII и исходного XII принята структура этилового эфира 6-окси-4,5-тетраметилен-2а,3-дигидробенз-(cd)-индолкарбоновой-2 к-ты. VI, VII, IX и X не циклизуются под влиянием H_2SO_4, H_3PO_4, и HBr в лед. CH_3COOH; при циклизации 1-скатилциклогексанона-2 (XIV) образуется в-во (XV), которому придана, как наиболее вероятная, структура 1,2,3,4,5,10-гексагидроиндено-(1,2-в)-индола. Этиловый эфир 1-(2-метилскатил)-циклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (XVI), полученный взаимодействием 2-метил-3-пиперидинометилиндола и этилового эфира циклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты, при нагревании с разб. NaOH превращается в α-(2-метилскатил)-адипиновую к-ту (XVII). 7 *г* I, 4 *г* пиперидина, 8 *мл* 60%-ной CH_3COOH и 3,5 *мл* 35%-ного формалина нагревают 1 час на водяной бане, добавляют воду, промывают эфиром, подщелачивают



$NaHCO_3$ и получают 6,5 *г* III, т. пл. 157° (из сп.). Аналогично из 2,5 *г* II (нагревание, 3 часа) получено 1,75 *г* IV, т. пл. 130—132° (из сп.). Смешивают 5,2 *г* III, 20 *мл* спирта и 1,95 *г* $(CH_3)_2SO_4$, через 30 мин. добавляют 2,8 *г* V и р-р C_2H_5ONa (из 0,38 *г* Na и 5 *мл* сп.), нагревают 10 мин. на водяной бане, разбавляют водой, извлекают эфиром и из эфирного слоя выделяют 2,5 *г* VI, т. пл. 130° (из сп.); аналогично из 1,55 *г* III, $C_6H_5CH_2OH$ (XVIII), $(CH_3)_2SO_4$ и VIII + р-р $C_6H_5CH_2OK$ (из 0,19 *г* K и 15 *мл* XVIII) получено 1,2 *г* IX, т. пл. 200—201° (из сп. + толуол). Из 2 *г* IV получено 1,2 *г* VII, т. пл. 164° (из сп.), из 8,45 *г* IV — 9,5 *г* X, т. пл. 186° (из толуола). 1 *г* IX гидрируют в 100 *мл* лед. CH_3COOH над 0,5 *г* 4%-ного Pd/C, фильтрат упаривают в вакууме, получают 300 *мг* XI, т. пл. 166—168° (из водн. сп.); аналогично из X получен XII, т. пл. 168—170°; из 4 *г* VII — 1,4 *г* этилового эфира 1-(5-окси-2-карбэтоксискатил) - циклогексанон -2-карбоновой-1 к-ты, т. пл. 174° (из водн. сп.). 80 *мг* XI растворяют в 1 *мл* 30%-ного р-ра HBr в лед. CH_3COOH, через 5 мин. выливают в воду, извлекают эфиром, получают XIII, т. пл. 255° (быстрый нагрев); XIII получают также при нагревании (5 мин., 100°) XII с 85%-ной H_3PO_4 или с 90%-ной H_2SO_4; действием эфирного р-ра CH_2N_2 на XIII получают этиловый эфир 6-метокси-4,5-тетраметилен-2а,3-дигидробенз-(cd)-индолкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 191° (разл.; из сп.). Аналогично IX из 3-пиперидинометилиндола и VIII получают бензиловый эфир 1-скатилциклогексанон-2-карбоновой-1 к-ты, т. пл. 130—131° (из сп.), гидрированием которого в лед. CH_3COOH над Pd/C получают XIV; семикарбазон, т. пл. 187°. XIV циклизуют как XI, получают XV, т. пл. 179° (из водн. сп.). 5 *г* XVI нагревают 1 час на водяной бане с 20 *мл* 2 н. NaOH, промывают эфиром, подкисляют разб. HCl и выделяют 2,2 *г* XVII, т. пл. 170—173°. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 3763. Л. Я.

9803. Вещества гипотенсивного действия. IV. Гидрированные производные изоиндола. Р а й с, Г р о г а н, Р и д (Hypotensive agents. IV. Hydrogenated dialkylaminoalkyl isoindole derivatives. R i c e L e o n a r d M., G r o g a n, C h a r l e s H., R e i d E. E m m e t) J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 20, 4911—4915 (англ.)

Взаимодействием эквимолярных к-в фталевого ангидрида или его аналогов с диалкиламиноалкиламинами получены с высокими выходами соответствующие N-замещ. имиды, которые после восстановления действием $LiAlH_4$ превращаются с хорошими выходами в N-замещ. гидрированные изоиндолы. В типичном опыте к 0,4 моля гексагидрофталевого ангидрида при охлаждении добавляют 0,41 моля диэтиламиноэтиламина, затем нагревают (2 часа, 175°) и получают N-диэтиламиноэтилгексагидрофталимид (I), выход 81%, т. кип. 132—135°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 196—197°. Анало-

гично получены другие N-замещ. циклич. имиды (перечисляются заместитель у N, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. хлоргидрата °С): 1) производные гексагидрофталимида: $CH_2CH_2N(CH_3)_2$, 116—119/2, 191—192; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 130—132/2, 176—177; $(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, 150—153/2, 123—124; $CH_2CH_2N(CH_2CH_2)_2O$, 162—164/2, 235—236; $(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_2O$, 173—177/2, 162—163; $(CH_2)_3N(C_4H_9)_2$, 155—160/0,1; 107—109; $CH_2CH_2N\cdot(C_6H_{13})_2$, 170—175/0,2, —; $(CH_2)_6N(C_2H_5)_2$, 158—163/0,1; 113—114; $CH_2CH_2NC_5H_{10}$, 138—142/0,1; 212—213, т. пл. основания 50—51°; $(CH_2)_4N(C_2H_5)_2$, 134—139/0,02, 95—96; $CH_2CHOHCH_2N(C_2H_5)_2$, 146—148/0,1, 138. 2) Производные фталимида: $CH_2CH_2N\cdot(C_2H_5)_2$, 140—143/2, 232—233, т. пл. основания 45—46°; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 140—145/2, 206—207; $(CH_2)_3N(CH_2CH_2)O$, 173—177/2, 247—248. 3) Производные *цис*-Δ^4-тетрагидрофталимида: $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 132—134/2, 214—215; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 140—144/2, 172—173; $(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, 162—165/3, 114—116; $(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_2O$, 175—178/2, 203—204. 4) Производные 3,6-эндометилен-Δ^4-тетрагидрофталимида: $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 142—144/2, 219—220; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 139—142/2, 206—207, т. пл. основания 63—64; $(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_2O$, 190—194/2, 191—193. N-диметиламиноэтил-3,6-эндоксигексагидрофталимид, 140—145/0,5, 244—245, т. пл. основания 55—56°. N-диэтиламиноэтилхинолинимид, 155—160/3, — ·N-диметиламиноэтил-5-метил-Δ^4-тетрагидрофталимид, 106—112/0,2, 228—229. N-диметиламиноэтил-3-метил-3,6-эндоксигексагидрофталимид, 124—130/0,2, 260. N-диметиламиноэтил-1,2-диметил-3,6-эндоксигексагидрофталимид, 135—145/0,4, 276—277, т. пл. основания 77—77,5°. N-диметиламиноэтил-3,6-диметил-3,6-эндоксигексагидрофталимид, 130—135/0,05, 249—251. В типичном опыте к 19 *г* $LiAlH_4$ в 1 *л* абс. эфира вносят за 2 часа при сильном перемешивании 50 *г* **I** в 200 *мл* эфира и смесь нагревают еще 2 часа; после разложения водой и фильтрования получен N-диэтиламиноэтилоктагидроизоиндол, выход 92%, т. кип. 93—96°/2 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 177—178°; дииодметилат, т. пл. 222—223°. Аналогично получены другие производные изоиндола (перечисляются заместитель у N, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. дихлоргидрата °С, т. пл. дииодметилата °С. 1) Производные октагидроизоиндола: $CH_2CH_2N\cdot(CH_3)_2$, 77—80/2, 276—278, 228—230; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 85—88/2; 236—237, 246—247; $(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, 105—107/2,–,224—225; $CH_2CH_2N(CH_2CH_2)_2O$, 147—149/5, 260—264, 203—204 (мононодметилат); $(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_2O$, 132—135/2, 253—254, 230—231; $(CH_2)_3N(C_4H_9)_2$, 116—121/0,1, 76—78, —; $CH_2CH_2N(C_6H_{13})_2$, 140—145/0,1, 115—117, 150—152; $(CH_2)_6N(C_2H_5)_2$, 110—120/0,1, 203—204, 230—231; $CH_2CH_2NC_5H_{10}$, 103—107/0,1, 300—302, 249—250; $(CH_2)_4N(C_2H_5)_2$, 83—87/0,02, 198—199, 201—202; $CH_2CHOHCH_2N(C_2H_5)_2$, 105—115/0,1, 196—198, 155—156. 2) Производные изоиндолина: $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 101—104/2, 234—235; 194; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 120—123/3, 246—247, 237—238; $(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_2O$, 164—168/3, 247—248. 3) Производные 4,7,8,9-тетрагидроизоиндолина: $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 96—98/2, 161—163, 219—221; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 88—92/2; 220—222, 234—235; $(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, 106—108/2, 137—138, 228—229; $(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_2O$, 126—130/2, 216—217, 216—217. 4) Производные 4,7,8,9-тетрагидро-4,7-эндометиленизоиндолина: $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 122—124/2, 175—176, 208—210; $(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 91—94/2, 244—246, 278—280; $(CH_3)_2N(CH_2CH_2)_2O$, 136—138/2, 243—244, 247—248. Диметиламиноэтил-6-метил-4,7,8,9-тетрагидроизоиндолин, 78—85/0,1, 262—263, 203—205; диметиламиноэтил - 4-метил-4,7-эндоксигексагидроизоиндолин, 100—105/0,2, 237, 231—233; диметиламиноэтил - 8,9 - диметил - 4,7 - эндоксигексагидроизоиндолин, 110—115/0,2, 264—265, 206—207; диметиламиноэтил-4,7-диметил-4,7-эндоксигексагидроизоиндолин, 94/0,2, 249—250, 258—260; диметиламиноэтил-4,7-эндоксиоктагидроизоиндол, 98—101/0,6, 265—267, 231—233; 6-диэтиламиноэтил-5,7-дигидро-2-пирроло- [3,4-в]-пиридин, 145—155/2, —, —. Хлоргидраты полученных имидов лишены гипотенсивного действия; изоиндолы **I—X** очень мало активны, но их диодметилаты обладают малой токсичностью и высокой активностью (3 *мг* на 1 *кг*). Сообщение III см. РЖХим, 1954, 32377.

Р. Г.

9804. Синтез пиперидилкарбинолов. II. Синтез дитиенил-N-метилпиперидилкарбинолов. **Сугимото, Кугита** (ピペリヂルカルビノール類の合成研究. 第 2 報. Dithienyl-N-methylpiperidylcarbinol 類の合成. 杉本典夫, 釘田博至), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 1, 71—72 (япон., резюме англ.)

По р-ции Гриньяра между этиловым эфиром N-метилпиперидин-α-(**I**),-β-(**II**) и -γ-карбоновой к-т (**III**) и 2-тиенилмагний иодидом (**IV**) получены ди-(2-тиенил)-α-(**V**), ди-(2-тиенил)-β-(**VI**) и ди-(2-тиенил)-γ-N-метилпиперидилкарбинол (**VII**). 5,5 *г* хлорметилата этилового эфира пиколиновой к-ты в 30 *мл* спирта гидрируют над 0,1 *г* PtO_2, разгонкой выделяют **I**, выход 58,3%, т. кип. 81—82°/6 *мм*, пикрат, т. пл. 204° (из сп.). Аналогично получены [в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, пикрат, т. пл. в °С (из метанола)]: **II**; 44,4; 105—107/2,5; 141—143; **III**, 73; 101—105/16,5; 181—182. 3,3 *г* **I** прибавляют по каплям к **IV** (из 10,1 *г* 2-иодтиофена и 1,17 *г* Mg) в 30 *мл* абс. эфира в течение 1 часа, эфир удаляют, добавляют толуол, кипятят 4 часа, разлагают льдом и NH_4Cl, извлекают эфиром, разгонкой выделяют **V**, выход 44,2%, т. пл. 91—92,5° (из лигр.) Аналогично получены [в-во, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)]: **VI**; 95,8; 142; **VII**, 12,5; 161—163, и из 2-тиенил-γ-(N-метилпиперидил)-карбинола — **VII**; 12; 158—160. Часть I см. РЖХим, 1955, 491.

Л. Я.

9805. Синтетические болеутоляющие средства. III. **Сугимото, Сайто** (合成鎮痛剤の研究. 第 3 報. 杉本典夫, 齋藤清一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 7, 757—760 (япон.)

20 *г* 2-$C_6H_5COCH_2C_5H_4N$ (**I**), 25 *г* CH_3J и 40 *мл* CH_3OH нагревают в запаянной трубке 1 час при 100° и охлаждают, получают 27 *г* **I**·CH_3J (**II**), т. пл. 186—189°. **II** и 24 *г* AgCl дают 20 *г* **I**·CH_3Cl (**III**). Последний в 400 *мл* 90%-ного спирта гидрируют над 0,3 *г* PtO_2, удаляют спирт, остаток растворяют в воде, подщелачивают NH_4OH, извлекают $CHCl_3$. Перегонкой вытяжки получают 12 *г* 1-метил-2-фенацилпиперидина (**IV**), т. кип. 150—152°/6 *мм*, пикрат, т. пл. 155—157°. 19 *г* 2-C_2H_5O-$OCCH_2C_5H_4N$ (**V**), 29 *г* CH_3J и 15 *мл* абс. спирта нагревают в запаянной трубке 1 час при 100°, продукт р-ции отфильтровывают и промывают спиртом и ацетоном, получают 23 *г* **V**·CH_3J (**VI**). 20 *г* **VI** гидрируют в 200 *мл* 95%-ного спирта над 0,4 *г* PtO_2, спирт удаляют, остаток растворяют в воде, подщелачивают NH_4OH, добавляют K_2CO_3, смесь экстрагируют эфиром; перегонка вытяжки дает 11,3 *г* этилового эфира (1-метил-2-пиперидил)-уксусной к-ты (**VII**), т. кип. 98—100°/8 *мм*, пикрат, т. пл. 110—111°. К C_6H_5MgBr или иодистому 2-тиенилмагнию в эфире прибавляют по каплям **VII** или **IV** в толуоле или ксилоле, эфир удаляют, остаток нагревают при 70—130°, разлагают NH_4Cl и ледяной водой, органич. слой встряхивают с разб. CH_3COOH, уксуснокислый р-р подщелачивают NH_4OH, экстрагируют эфиром. После удаления эфира получают дифенил-(**VIII**), т. пл. 117—118,5°, фенил(2-тиенил)-(**IX**), т. пл. 98—100° или ди-(2-тиенил)-(1-метил-2-пиперидилметил)-(**X**)-карбинол, т. пл. 98°. **VIII**, **IX** или **X** или их HCl-соли в лед. CH_3COOH кипятят с конц.

HCl, р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают NH_4OH и извлекают эфиром. При перегонке вытяжки в вакууме получают 1,1-дифенил-, т. кип. 161—163°/3*мм* (пикрат, т.пл. 167—169°), 1-фенил-1-(2-тиенил), т. кип. 170—174°/5 *мм* (пикрат, т. пл. 134—136), и 1,1-ди-(2-тиенил)-2-(1-метил-2-пиперидил)-этилен, т. кип. 175—180°/4 *мм* (хлоргидрат, т. пл. 107—109°).

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9367h. K. Kitsuta

9806. Производные пиперидина. XXVII. Конденсация пиперидонов-4 и пиперидинолов с фенолами. Мак-Элвейн, Берджер (Piperidine derivatives. XXVII. The condensation of 4-piperidones and piperidinols with phenols. McElvain S. M., Berger Richard S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2848—2850 (англ.)

Изучено взаимодействие 1-метилпиперидона-4 (I) и некоторых 1-метил-4-алкил-(арил)-4-оксипиперидинов с фенолами под влиянием кислых катализаторов. Фенол (II), 2,6-диметилфенол (III) и 2,4-диметилфенол (IV) конденсируются с I с образованием соответственно 1-метил-4-(*п*-оксифенил)-1,2,5,6-тетрагидропиридина (V), который со II в 60%-ной H_2SO_4 превращается в 1-метил-4,4-ди-(*п*-оксифенил)-пиперидин (VI); 1-метил-4,4-ди-(3',5'-диметил-4'-оксифенил)-пиперидина (VII); 1-метил-4-(2'-окси-3',5'-диметилфенил)-1,2,5,6-тетрагидропиридина (VIII). Конденсация сопровождается образованием полимерных продуктов (IX), которые при конденсации I с резорцином или его монометиловым эфиром являются единственным продуктом р-ции. 3-замещ. пиперидоны-4 не конденсируются с II. 1-метил-4-окси-4-фенилпиперидин (X) при конденсации с II и III дает соответственно 1-метил-4-фенил-4-(*п*-оксифенил)-пиперидин (XI) и 1-метил-4-фенил-4-(3',5'-диметил-4'-оксифенил)-пиперидин (XII), но 1,4-диметил-4-оксипиперидин (XIII) и 1-метил-4-*н*-бутил-4-оксипиперидин (XIV) дают лишь продукты дегидратации. К 0,2 моля Li в 150 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям 0,1 моля CH_3J (в токе N_2), кипятят 30 мин. Полученный р-р CH_3Li прибавляют по каплям к р-ру 0,1 моля I в 150 *мл* эфира при охлаждении (твердая CO_2 + ацетон) и затем 18 *мл* конц. HCl + 7 *мл* воды. Эфирный слой промывают 10 *мл* воды, затем 5 *мл* конц. HCl + 10 *мл* воды. К водн. р-ру прибавляют 30 *г* K_2CO_3, осадок центрифугируют. Отделенный р-р многократно экстрагируют C_6H_6 и эфиром. Осадок экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета 36 час., получают I, выход 21%, т. кип. 60—78°/11 *мм*; XIII, выход 27%, т. кип. 83—86°/11*мм*, т. пл. 66,4—68° (из петр. эф. и возогнан); пикрат, т. пл. 188—189° (из абс. сп.); IX (см. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 386), выход 18%, т. кип. 130—133°/0,6 *мм*, n_D^{25} 1,5026. Аналогично, при взаимодействии I и *н*-C_4H_9Li получают I, выход 18% и XIV, выход 43%, т. кип. 110—120°/13 *мм*, n_D^{25} 1,4709; пикрат, т. пл. 196—196,5° (из абс. сп.). В р-р 0,01 моля I + 0,01 моля II в 5 *мл* лед. CH_3COOH 15 сек. вводят HCl (газ), 10 мин. нагревают при ~ 100° и вновь 30 сек. вводят HCl (газ.) Через 10 дней получают хлоргидрат V, выход 50%, т. пл. 264—265° (из абс. сп.); V, т. пл. 205—208° (из водн. сп.). 0,9 *г* V в 75 *мл* CH_3OH гидрируют 12 мин. над 1,5 *г* скелетного Ni при 2 *ат*, получают 1-метил-4-(*п*-оксифенил)-пиперидин, т. пл. 179—180° (из водн. сп.); бромгидрат, т. пл. 210—211° (из ацетона). 0,225 *г* хлоргидрата V ацетилируют 5 *мл* CH_3COOH + 5 *мл* $(CH_2CO)_2O$ 3 часа при ~100°, упаривают, остаток обрабатывают ацетоном, получают хлоргидрат 1-метил-4-(*п*-ацетоксифенил)-1,2,5,6-тетрагидропиридина, т. пл. 200—202° (из абс. сп.). Р-р 0,225 *г* хлоргидрата V и 0,272 *г* II в 3,5 *г* 60%-ной H_2SO_4 нагревают при ~100° 2,5 часа, выливают на лед, нейтрализуют 10%-ным NaOH, получают VI, выход 43%, т. пл. 262,5—263° (из воды и сп.). В р-р 0,02 моля III и 0,01 моля I в 20 *мл* CH_3COOH вводят 2,5 часа HCl (газ) при ~ 100°, через 3 дня получают хлоргидрат VII, выход 78%, т. пл. 322—323° (разл., из сп., полугидрат). Из фильтрата через 2 недели выделяют еще 8% хлоргидрата; VII, т. пл. 235—237° (из абс. сп.). В р-р 0,02 моля I и 0,02 моля IV в 20 *мл* лед. CH_3COOH вводят 4 часа HCl (газ) при ~100°, через 3 дня упаривают в вакууме, получают хлоргидрат VIII, выход 49,5%, т. пл. 224—225,5° (из абс. сп.). 0,010 моля X, 0,014 моля II и 0,030 моля 60%-ной H_2SO_4 нагревают 2,5 часа при ~100°, нейтрализуют 10%-ным NaOH, получают XI, выход 30%, т. пл. 203—204,5° (из абс. сп.); ацетильное производное, т. пл. 274—274,5°. Смесь X и II обрабатывают HCl в CH_3COOH, получают хлоргидрат 1-метил-4-фенил-1,2,5,6-тетрагидропиридина, выход 62%, т. пл. 250—251°. Из X и III в условиях, аналогичных синтезу XI (30 мин. нагревания и 12 час. при ~20°), получают XII, выход 28,5%, т. пл. 190,3—191,8° (из ацетона). Сообщение XXVI см. РЖХим, 1955, 40149. А. Г.

9807. Реакция Шмидта с 2,2,6-триметил- и 1,3-диметил-4-пиперидонами. Диккерман, Морикони (The Schmidt reaction with 2,2,6-trimethyl- and 1,3-dimethyl-4-piperidones. Dickerman S. C., Moriconi E. J.) J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 206—209 (англ.)

Ранее (Dickerman, Lindwall, J. Organ. Chem., 1949, **14**, 530) было установлено, что 4-пиперидоны в условиях р-ции Шмидта превращаются в 5-гомопиперазиноны. При обработке 2,2,6-триметил-4-пиперидона (I) HN_3 и H_2SO_4 получен 2,7,7-триметил-5-гомопиперазинон (II), строение которого доказано расщеплением в дихлоргидрат 1,2-диаминопропана (III). При гидролизе II в менее жестких условиях был выделен дихлоргидрат 3-(2'-аминоизопропиламино)-3-метилбутановой к-ты $H_2NCH_2CH(CH_3)NHC(CH_3)_2CH_2COOH \cdot 2HCl$ (IV). Из 1,3-диметил-4-пиперидона (V) в условиях р-ции Шмидта получен 1,3-диметил-5-гомопиперазинон (VI), структура которого установлена гидролизом в дихлоргидрат 1-метиламино-2-аминопропана (VII). Образование единственного изомера в р-ции V с HN_3 авторы объясняют наличием пространственных затруднений со стороны CH_3-группы у C_3, исходя из того, что р-ция Шмидта протекает по механизму, напоминающему механизм Бекмановской перегруппировки (ср. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 320). К перемешиваемой суспензии 0,03 моля кислого оксалата I в 10 *мл* $CHCl_3$ при 0° прибавляют 24 *мл* конц. H_2SO_4, а затем за 30 мин. 0,06 моля NaN_3. Перемешивают смесь еще 0,5 часа, нейтрализуют ее при 0° р-ром NaOH, разбавляют 50 *мл* воды, смешивают с твердым K_2CO_3 (до состояния пасты), экстрагируют $CHCl_3$ и получают II, выход 90%, т. пл. 135,5—136,5° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 250—252° (разл.; из сп.-эф.); 1-нитрозопроизводное, т. пл. 163—164° (из бзл.). Р-р 0,940 *г* II в 10 *мл* 20%-ной HCl кипятят 70 час., р-ритель отгоняют, остаток растворяют в горячем абс. спирте, прибавляют эфир и получают III, выход 46%, т. пл. 222—223° (из сп.-эф.); дибензоильное производное, т. пл. 194—195°. Р-р 7 ммолей II в 15 *мл* 10%-ной HCl кипятят 2 часа, р-ритель упаривают и получают IV в виде некристаллизующегося масла, которую этерифицируют кипячением (1 час) с 10 *мл* абс. спирта и получают этиловый эфир IV, выход 52%, т. пл. 170—171° (из сп.-эф.). При дальнейшем гидролизе этиловый эфир IV дает III. Аналогично предыдущему, из 2,75 *г* V получают VI, выход 67%, т. пл. 133—134° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 234—235° (разл.; из абс. сп.-эф.); пикрат, т. пл. 220—223° (разл.). Р-р 0,685 *г*

VI в 10 *мл* 20%-ной HCl кипятят 72 часа, р-ритель упаривают, выделяющееся масло растворяют в горячем абс. спирте, прибавляют эфир и получают **VII**, выход 49%, т. пл. 175—176° (из сп.-эф.); дибензоильное производное, т. пл. 138—138,5° (из сп.-воды). В. А.

9808. **О взаимодействии простых виниловых эфиров с аминами.** **Кост А. Н., Юркевич А. М., Юдин Л. Г., Щеголева Т. А.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 943—947

Изучена р-ция аминов с простыми виниловыми эфирами, приводящая к замещ. 2-метилхинолинам. Получены хинальдин (I), 2,6-диметил- (II) и 2,8-диметилхинолин (III), 2-метил-6-метокси- (IV) и 2-метил-5,6-бензохинолин (V), 8-оксихинолин (VI) и 2-метилцинхониновая к-та (VII). Установлено, что катализаторами р-ции являются $(C_6H_5COO)_2$ (**VIII**), эфират BF_3 (IX) и, в особенности, хлоргидраты аминов в кол-ве 0,2—2,0 *г* на 1 моль амина. Оптимальные соотношения амина и винилового эфира 2 : 1. Р-ция при 20° идет 20—30 дней, при 100° 5 час. и при 130° 1—2 часа. К смеси 9,3 *г* анилина (X) и 0,2 *г* хлоргидрата анилина (XI) при 100° в течение 2 час. добавляют 5 *г* винилбутилового эфира (**XII**), нагревают 4 часа при 130°, отгоняют C_4H_9OH (**XIII**) и выделяют **I**, выход 80%, т. кип. 84—90°/4 *мм*; пикрат, т. пл. 190—191°. Такой же выход **I** получен при выдерживании смеси в запаянной ампуле при ~20° в течение 25 дней; при применении в качестве катализаторов 0,01 *г* **VIII** или 0,8 моля **XI**, выход **I** 34% и 36%. 0,2 моля **X**, 0,1 моля **XII**, 0,5 *г* **XI** и 40 *мл* ксилола нагревают 25 час. при 100°, отгоняют р-ритель и **XIII**, остаток подщелачивают и отгоняют основание, которое разделяют обработкой бензосульфохлоридом (**XIV**), $(CH_3CO)_2O$ (**XV**), $ZnCl_2$ или перегонкой; выход **I** при разделении с **XIV** 48%, с **XV** 57%, с $ZnCl_2$ 33%; без р-рителя выход **I** 33%; из **X** и винилэтилового эфира (**XVI**) выход **I** 30%, из **X** и винилизобутилового эфира 34%. Аналогично из *о*-толуидина (**XVII**), хлоргидрата **XVII** и **XII** получен **III**, выход 66%, т. кип. 108—112°/7 *мм*; при очистке с **XIV** выход 44%, с **XV** — 58%, т. кип. 103—104°/5 *мм*, пикрат, т. пл. 180—181°; из 0,1 моля *п*-анизидина, 0,5 *г* его хлоргидрата и **XII** при нагревании 16—18 час. получен (после перегонки) **IV**, выход 15%, т. кип. 120—123°/3 *мм*, т. пл. 67° (из эф.). Из 0,1 моля *о*-аминофенола, 0,2 моля **XII** и 0,5 *г* **XI** (нагревание 20 час.) получен **VI**, выход 10%, т. пл. 74° (из сп.). Смесь 0,1 моля **X**, 0,1 моля **XII**, 0,5 *г* **XI** и 0,1 моля пировиноградной к-ты в 40 *мл* абс. спирта охлаждают, 10 час. нагревают при 100°, отгоняют спирт и **XIII** и из остатка выделяют **VII**, выход 20%, т. пл. 240—241° (из сп.), пикрат, т. пл. 189—191°. **II** получен из 0,2 моля *п*-толуидина (**XVIII**), 0,5 *г* его хлоргидрата и **XII** нагреванием в запаянной ампуле 20 час. при 100°; выход неочищ. **II** 74%, т. кип. 115—123°/7 *мм*, после очистки с **XIV** выход 51% т. кип. 105—107°/4 *мм*, т. пл. 59,5° (из эф.), пикрат, т.пл. 186° (из сп.); после очистки с **XV** выход 54%; аналогично из **XVIII** и **XVI** (разделение с **XIV**) получают 36% **II**. Аналогично нагревают 0,1 моля β-нафтиламина, 0,5 *г* его хлоргидрата, 0,1 моля **XII** и 50 *мл* диоксана, охлаждают, отгоняют р-ритель и **XIII**, к остатку добавляют 20 *мл* **XV**, кипятят 2 часа, разбавляют водой, подкисляют HCl, извлекают эфиром, остаток подщелачивают и перегоняют основание с перегретым до 180—190° водяным паром; дистиллат извлекают эфиром и получают **V**, выход 29%, т. пл. 81—84° (из эф.), пикрат, т. пл. 221° (из сп.). В. В.

9809. **О некоторых производных 2,4,6-коллидинов и 2,4-лутидинов.** **Матес, Зауэрмильх** (Über einige Abkömmlinge des 2,4,6-kollidins und des 2,4-lutidins. Mathes Wilhelm, Sauermilch Walter), Chem.Ber., 1955, 88, №8, 1276—1283 (нем.)

Показано, что каталитич. окисление 2,4,6-коллидина (I) и 2,4-лутидина (II) в газовой фазе кислородом воздуха идет ступенчато с образованием смеси всех возможных моно- и диальдегидов (триальдегид из **I** не выделен), строение которых доказывалось окислением в соответствующие к-ты и рядом характерных р-ций альдегидов ряда пиридина (образование пиридоинов для пиридин-2-альдегидов и гидратов для пиридин-4-альдегидов). **I** (25 *г* в 1 час) в смеси с воздухом (200 *л* в 1 час) и парами воды (2800 *г* в 1 час) пропускали при 380° над контактом V_2O_5/MoO_3 на силикагеле. Катализат обрабатывали $CHCl_3$; после отгонки $CHCl_3$ из остатка выкристаллизовывается (т-ра < 0°) смесь альдегидов: 4-метилпиридин-2,6-диальдегид (**III**) и 6-метилпиридин-2,4-диальдегид (**IV**), а в фильтрате остается непрореагировавший **I** и смесь моноальдегидов: 4,6-диметилпиридин-2-альдегид (**V**) и 2,6-диметилпиридин-4-альдегид (**VI**). **III** (т. пл. 158,5°) и **IV** (т. пл. 115,5°) разделяют кристаллизацией из воды. **V** отделяют от **VI** обработкой смеси (399 *г*) р-ром 580 *г* дианилиноэтана в 5 *л* CH_3OH + 200 *мл* 50%-ной CH_3COOH; образующееся тетрагидроимидазольное производное (ТГИ) **V** (**VII**), т. пл. 119°, под действием 10%-ного р-ра HCl регенерирует **V**, т. кип. 75°/3 *мм*, т. пл. 12,5°; фенилгидразон, т. пл. 178,5° (из CH_3OH). Р-р после отделения **VII** разлагают HCl и выделяют **VI**, т. кип. 59—60°/0,5 *мм*, образуют гидрат; фенилгидразон, т. пл. 186° (из CH_3OH). Получен ряд ТГИ других альдегидов пиридинового ряда (приведены заместители в кольце пиридина, т. пл. в С°): 2-CHO, 176; 3-CHO, 147; 4-CHO, 152; 6-CH_3, 2-CHO, 114; 5-C_2H_5, 2-CHO, 143; 2,6-$(CHO)_2$, 254; 4-CH_3, 2,6-$(CHO)_2$, 243; 6-CH_3, 2,4-$(CHO)_2$, 190; а также хинолина: 2-CHO, 160,5; 4-CHO, 192,5. Аналогично **I** из **II** получали пиридин-2,4-диальдегид (**VIII**), т. пл. 73,5° (из изопропилового эфира); гидрат, т. пл. 88,5° (из воды); 2-метилпиридин-4-альдегид (**IX**), т. кип. 53—54°/0,5 *мм*; гидрат, т. пл. 83°, и 4-метилпиридин-2-альдегид (**X**), т. кип. 41°/0,5 *мм*. **IX** и **X** разделяют либо через образование гидратов (лишь **IX** дает кристаллич. продукт), либо через ТГИ (образуется лишь с **X**, т. пл. 120,5—121°). 1,21 *г* **X** в 4 *мл* воды с 0,9 *мл* 35%-ной H_2O_2 нагревали до начала р-ции. При охлаждении получают 4-метилпиридинкарбоновую-2 к-ту (**XI**) в виде гидрата (0,4345 *г*, т. пл. 62—64°, безводная, т. пл. 140°). **XI** декарбоксилируется при нагревании с $Ca(OH)_2$ с образованием 4-пиколина. **X** при нагревании с р-ром KCN дает 4,4′-диметил-α-пиридоин (т. пл. 190°), при окислении которого HNO_3 образуется 4,4′-диметил-α-пиридил (т. пл. 205°). Аналогично **XI** из **V** получают 4,6-диметилпиридинкарбоновую-2 к-ту, т. пл. 155—156°; метиловый эфир (CH_3OH, H_2SO_4), т. кип. 90°/1 *мм*; гидразид, т. пл. 77°; N-оксид, т. пл. 188° (разл.), декарбоксилируется с образованием в-ва, т. пл. 170—171° (N-оксид **II**?); из **VI** — 2,6-диметилпиридинкарбоновую-4 к-ту, иглы (из сп., возгоняется); метиловый эфир, т. пл. 45°; гидразид, т. пл. 152°, N-оксид, т. пл. 247°, которой декарбоксилируется в 2,6-лутидин; из **III** — 4-метилпиридиндикарбоновую-2,6 к-ту, т. пл. 248°, декарбоксилируется в 4-пиколин; из **IV** — 6-метилпиридиндикарбоновую-2,4 к-ту (т. пл. 268°, диметиловый эфир, т. пл. 119°), при нагревании дает 2-метилпиридинкарбоновую-4 к-ту, которая с $Ca(OH)_2$ переходит в 2-пиколин. В. С.

9810. **Получение незамещенных амидразонов.** **Бюрг** (The preparation of non-substituted amidrazones. Burg W. J. van der), Recueil trav. chim., 1955, 74, № 4, 257—262 (англ.)

Взаимодействием соответствующих тиоамидов (Gabriel S., Heymann Ph., Ber., 23, 158) с гидразингидратом (I) получены амидразоны (т. е. в-ва типа $RC(=NH)NHNH_2$): изоникотинамидразон (II), никотинамидразон (III), пиколинамидразон (IV), 6-метилпиколинамидразон (V) и бензамидразон (VI), обладаю-

щие противотуберкулезными свойствами. Из них получены N'-бензилиденпроизводные (БП), а из **II**, **III** и **IV** получены 5-пиридилтетразолы. Кипячение при синтезе дольше 3—5 мин. резко снижает выход. **II** — **VI** на холоду сохраняются 2 месяца. К кипящей смеси 50 *г* тиоамида изоникотиновой к-ты в 63 *мл.* абс. спирта за 2 мин. добавили 19 *г* **I** (небольшое кол-во гексана предупреждает вспенивание), кипятили 4 мин., охладили до 0°, получен **II**, выход 42,3%, т. пл. 127—128° (из сп.-гексана, все т-ры плавления исправлены). При недельном стоянии маточного р-ра из него выделился 2,5-ди-(пиридил-4)-1,3,4-тиадиазол, т. пл. 244—246° (из сп.). **III**—**V** получены так же, как **II**. Из тиоамида никотиновой к-ты получен **III**·H_2O, выход 22%, т. пл. 74—75° (из водн. бзл.). Из тиоамида пиколиновой к-ты получен **IV**, выход 66%, т. пл. 97—98° (из сп.). Из тиоамида 6-метилпиколиновой к-ты получен **V**, выход 70%, т. пл. 115—116° (из абс. сп.). Кипячением 5 мин. смеси 2 *г* тиоамида бензойной к-ты, 6 *мл* абс. спирта и 0,76 *г* **I** после упаривания досуха при 30° и экстракции эфиром получен **VI**, выход 12%, т. пл. 78—79° (из сп.-эф.). При встряхивании 0,01 моля амидразона, 10 *мл* воды и 0,012 моля бензальдегида (**VII**) при 50° и отгонке **VII** с выходом ~ 100% получены следующие БП: из **II**, т. пл. 149—155° (из 60%-ного сп.); из **III**, т. пл. 140—141° (из сп.-гексана); из **IV**, т. пл. 112—113° (из сп.); из **V**, т. пл. 102—103° (из 50%-ного сп.); из **VI**, т. пл. 135—136° (из 50%-ного сп.). Диазотированием при 0—5° 10%-ным водн. р-ром $NaNO_2$ смеси 0,007 моля **II**, **III** или **IV**, 10 *мл* воды и 5 *мл* 36%-ной HCl (к-ты) с последующей нейтр-цией получены: 5-(пиридил-4)-тетразол, выход 50%, т. пл. 268—269° (из воды); 5-(пиридил-3)-тетразол, выход 35%, т. пл. 245—247° (из воды); 5-(пиридил-2)-тетразол, выход 61%, т. пл. 217—219° (из воды). В. Л.

9811. Антитуберкулезные изоникотинилгидразоны с малой токсичностью. Зубрис, Сибенман (Antituberculous isonicotinylhydrazones of low toxicity. Zubrys A., Siebenmann C. O.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 1, 11—14 (англ.)

Ввиду значительной антитуберкулезной активности (АТА) гидразида изоникотиновой к-ты (изониазида) (**I**) и изоникотинилгидразона-4-оксибензальдегида авторы синтезировали изоникотинилгидразоны (ИНГ) замещ. оксибензальдегидов и альдегидофеноксиуксусных к-т. К р-ру 0,3 моля 2-окси-3-метоксибензальдегида в 100 *мл* эфира медленно при охлаждении добавляют р-р 25 *г* NaOH в 50 *мл* воды и р-р 0,3 моля $CH_2ClCOOH$ в 30 *мл* воды. После отгонки эфира смесь нагревают 2 часа при 120—125°, подкисляют HCl и оставляют на 3 часа при ~20°. Выпавший осадок очищают переосаждением из $NaHCO_3$-р-ра, получают 6-метокси-2-формилфеноксиуксусную к-ту (**II**), выход 20 *г*, т. пл. 118—121° (из бзл.). Аналогично синтезирована 2-формилфеноксиуксусная к-та (**III**), выход 25 *г*, из 36,6 *г* салицилового альдегида, т. пл. 130—132° (из воды). Горячий р-р 0,1 моля **I** в 100 *мл* воды смешивают с горячим р-ром 0,1 моля **III** в 120 *мл* спирта и нагревают 15 мин. По охлаждении выпадает ИНГ **III** (**IV**), выход 29 *г*, т. пл. 247—248° (из 75%-ного сп.). Аналогичным методом получают ИНГ **II** (**V**), т. пл. 233—234°, а также ИНГ следующих оксибензальдегидов: 4-оксибензальдегида, т. пл. 287—287,5° (высушен при 75°/14 *мм*); 2-оксибензальдегида (**VI**), т. пл. 238—240°; 4-окси-3-метоксибензальдегида (**VII**), т. пл. 223—224°; 2-окси-3-метоксибензальдегида (**VIII**), т. пл. 227—228°. АТА (изученная на мышах) **IV** и **V** значительно выше, чем у ИНГ в соответствующих незамещ. оксибензальдегидах и равна 35—50% **I** в то время, как токсичность **V** составляет менее 1/40, а **IV** менее 1/25 токсичности **I**. М. Г.

9812. Исследование побочного продукта, полученного при конденсации эфиров α-ацетоглутаровой и циануксусной кислот по Копу—Кневенагелю. Банерджи, Сенгупта, Дас-Гупта (Investigation on the by-product obtained in the Cope-Knoevenagel condensation of ethyl α-acetoglutarate with ethyl cyanoacetate. Banerjee Dilip K., Sengupta Pasupati, Das Gupta Sunil K.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 9, 1516—1522 (англ.)

При конденсации диэтилового эфира α-ацетоглутаровой к-ты (**I**) с циануксусным эфиром (**II**) получено в качестве побочного продукта в-во (**III**) с т. пл. 155,5° (Banerjee, Das Gupta, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1318). **III** при нагревании с HCl (к-той) дает γ-ацетомасляную к-ту (**IV**), превращающуюся при обработке NaOH и J_2 в CHJ_3 и глутаровую к-ту (**V**). **III** с холодной разб. к-той или щелочью не реагирует; семикарбазона, 2,4-динитрофенилгидразона и окраски с спирт. р-ром $FeCl_3$ не дает. При конденсации **I**, CH_3COONH_4 и CH_3COOH в C_6H_6 получают **III** с выходом 76%; заменяя **I** на метиловый эфир γ-ацето-γ-карбэтоксимасляной к-ты (**VI**), также получают **III**. При применении диэтиламина (**VII**) и пиперазина (**VIII**) в конденсации **I** и **II** **III** не образуется. Авторы считают, что NH_3, образующийся при диссоциации CH_3COONH_4, дает с **I** этиловый эфир α-(α'-аминоэтилиден)-глутаровой к-ты (**IX**), который, отщепляя спирт, замыкается в **III**, являющийся этиловым эфиром 1,4,5,6-тетрагидро-2-метил-6-оксоникотиновой к-ты. Структура **III** подтверждается УФ- и ИК-спектрами и встречным синтезом. 0,04 моля **I**, 3 *г* CH_3COONH_4 и 4 *мл* лед. CH_3COOH в 15 *мл* C_6H_6 нагревают 1 час, охлаждают, фильтруют, промывают водой, получают **III**, выход 76%, т. пл. 155,5° (из сп.); УФ-спектр (в сп.) $\lambda_{макс}$ 279 *мμ*. По описанному методу (см. ссылку) из 108 *г* **VI**, 67 *г* **II**, 7,7 *г* CH_3COONH_4 и 24 *мл* лед. CH_3COOH в 120 *мл* C_6H_6 получают 96 *г* этилового эфира α-циан-β-(1,3-дикарбэтоксипропил)-кротоновой к-ты и 9,5 *г* **III**. 23 *г* **I**, 11,5 *г* **II** и 5 *мл* **VII** в 50 *мл* C_6H_6 дают 13,4 *г* этилового эфира α-циан-β-(1,3-дикарбэтоксипропил)-кротоновой к-ты (**X**); из 92,39 *г* **I**, 49 *г* **II**, 26 *мл* лед. CH_3COOH и 5,6 *г* **VIII** в 110 *мл* C_6H_6 получают 15,15 *г* **X**. 20 *г* **III** и 50 *мл* конц. HCl нагревают 15 час., насыщают $(NH_4)_2SO_4$, извлекают эфиром, эфир отгоняют, получают **IV**, выход 9,6 *г*, т. кип. 114°/1 *мм*, семикарбазон, т. пл. 173° (из воды); оксим, т. пл. 103—104° (из бзл.). К 5 *г* **IV**, 10 *мл* воды и 120 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют смесь KJ, J_2, H_2O (2 : 1 : 4) и CHJ_3, фильтруют, промывают эфиром, фильтрат подкисляют, пропускают SO_2, упаривают досуха на водяной бане, извлекают горячим C_6H_6, отгоняют C_6H_6, получают **V**. 6,4 *г* этилового эфира β-аминокротоновой к-ты и 2,6 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 4 часа, выливают на лед, получают этиловый эфир β-ацетиламинокротоновой к-ты (**XI**), т. пл. 63° (из 50%-ного сп.); УФ-спектр (в сп.) $\lambda_{макс}$ 268 *мμ*. Даны кривые ИК-спектра для **III** и УФ-спектра для **III** и **XI** В. Е.

9813. К вопросу об изучении некоторых эфиров пиридинмонокарбоновых кислот. Муньос-Мена, Хименес Нуньес (Contribucion al estudio de algunos esteres de los acidos piridin monocarboxilicos. Muñoz Mena E., Jiménez Núñez E.), Ciencia, 1954, **14**, № 7-8, 156—162 (исп.)

С целью фармакологич. испытаний получены 2-этоксиэтиловый эфир никотиновой (**I**), изоникотиновой (**II**) и пиколиновой (**III**) к-т, 2-бутоксиэтиловый эфир никотиновой (**IV**), изоникотиновой (**V**) и пиколиновой (**VI**) к-т, 2-(2'-этоксиэтокси)-этиловый эфир никотиновой (**VII**), изоникотиновой (**VIII**) и пиколиновой (**IX**) к-т, 2-(2'-бутоксиэтокси)-этиловый эфир никотиновой (**X**), изоникотиновой (**XI**) и пиколиновой (**XII**) к-т. К смеси 0,1 моля никотиновой к-ты (**XIII**),

0,5 моля 2-этоксиэтанола в 50 *мл* $CHCl_3$ прибавляют медленно 0,1 моль конц. H_2SO_4, кипятят 20 час., добавляют равный объем воды, разгонкой органич. слоя выделяют **I**, выход 48,65%, т. кип. 127—131°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4978, d_4^{20} 1,1095. Аналогично этерификацией **XIII** 2-бутоксиэтанолом в C_6H_6 приготовлен **IV**, выход 42,1%, т. кип. 152—154°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4895, d_4^{20} 1,0615, этерификацией **XIII** 2-(2′-этоксиэтокси)-этанолом (95—100°, 20 час., без р-рителя) получен **VII**, выход 29,2%, т. кип. 163—168°/5 *мм*, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 1,1163. Кроме того, получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. °С/5 *мм*, d_4^{20}, n_D^{20}): метиловый эфир никотиновой к-ты, —, 79—80, т. пл. 38°; этиловый эфир никотиновой к-ты, —, 87—88; 1,1070, 1,5038; гексиловый эфир никотиновой к-ты, —, 137—139, 1,0162, 1,4907; **X** (получен аналогично **VII**), 17,2, 178—183, 1,0684, 1,4820; метиловый эфир изоникотиновой к-ты, —, 77—78, 1,1599, 1,5135; этиловый эфир изоникотиновой к-ты, —, 84—86, 1,1052, 1,5017; гексиловый эфир изоникотиновой к-ты, —, 136—137, 1,0140, 1,4891; **II**, 41,6, 123—126, 1,4954 (?), 1,4954; **V**, 41,2, 142—147, 1,4861( ), 1,4867; **VIII**, 30,1, 162—164, 1,4962( ), 1,4962; **XI**, 18,7, 174—179, 1,4846( ), 1,4846; метиловый эфир пиколиновой к-ты, —, 92—95, 1,1655, 1,5190; эт. эфир пиколиновой к-ты, —, 102—103, 1,1194, 1,5104; гексиловый эфир пиколиновой к-ты, —, 144—146, 1,0223, 1,4955; **III**, 45, 133—138, 1,0974, 1,4971; **VI**, 39,4, 152—158, 1,0633, 1,4928; **IX**, 31,3, 169—173, 1,1210, 1,4959; **XII**, 19,2, 184—189, 1,0657, 1,4863. Физ. свойства полученных эфиров тесно связаны со структурой: 1) т-ра кипения возрастает с увеличением мол. веса эфира каждой данной к-ты; 2) т-ра кипения эфиров изоникотиновой к-ты ниже аналогичных эфиров никотиновой и пиколиновой к-т; 3) d_4^{20} этоксиэтоксиэтиловых эфиров $> d_4^{20}$ этоксиэтиловых $> d_4^{20}$ бутоксиэтоксиэтиловых $> d_4^{20}$ бутоксиэтиловых; 4) n_D^{20} всегда больше у эфиров меньшего мол. веса. Л. Я.

9814. К изучению N-фенилимида и моноанилида хинолиновой кислоты. Димитриевич, Тадич (Прилог познавању хинанила и хинанилне киселине. Димитријевић Борђе М., Тадић Живорад Д.), Гласник Хем. друштва, 1954, **19**, № 1, 33—49 (серб.; резюме англ.)

С целью выяснения структуры продуктов р-ции хинолиновой к-ты (I) с анилином (II) (см. С. Engler, Ber., 1894, **27**, 1789; Ghosh P. C., J. Chem. Soc., 1919, **115**, 1105; Das A. K., Sarker J. B., J. Indian Chem., 1934, **11**, 707) осуществлен синтез и изучена связь между N-фенилимидом **I** (**III**) и α-анилидом **I** (**IV**). Смесь 3 *г* ангидрида **I**, 2 *г* **II** в 80 *мл* C_6H_6 оставляют на 24 часа при ~20°, получают 4,8 *г* **IV**; продукт очищен подкислением HCl до pH 4 р-ра в 1%-ном KOH, т. пл. 137° (разл., из петр. эф.); метиловый эфир **IV** (эф.-CH_2N_2, 0°), т. пл. 94° (из CH_3OH); Ag-соль **IV** (кипящий р-р **IV** в разб. NH_4OH + р-р $AgNO_3$), иглы. При нагревании **IV** с $(CH_3CO)_2O$ получен **III**, выход 87%, т. пл. 209° (из сп.), идентичен с продуктом, полученным по Дасу и Сакеру (см. ссылку выше) из дианилида хинолиновой к-ты. **III** отличается от продукта с т. пл. 248—251°, полученного Гошем (см. ссылку выше) действием **II** на **I** и от продукта с т. пл. 228°, полученного Энглером (см. ссылку выше), действием **II** на имид **I**, которым Гош и Энглер приписывали структуру **III**. При нагревании (126—130°) в отсутствие р-рителя **IV** отщепляет CO_2 и H_2O и образует **III** (выделен из не растворимого в воде осадка, полученного после обработки р-ра продукта р-ции в $CHCl_3$ петр. эф.) и анилид никотиновой к-ты (выделен осторожным выпариванием водн. фильтрата), идентифицированный кислотным гидролизом до никотиновой к-ты; таким образом, при термич. дегидратации и декарбоксилировании **IV** карбоксанилидная группа частично перемещается из α- в β-положение. При обработке суспензии **III** в спирте конц. NH_4OH или суспензии **III** в абс. спирте сухим NH_3 образуется не **IV**, как полагали Дас и Саркер (ссылка выше), а 2-карбоксамидо-3-карбоксанилидопиридин (**V**), т. пл. 217° (разл.; из сп.). Термич. разложение **V** выше т-ры плавления приводит к **III**; щел. гидролиз **III** (0,5%-ный NaOH, 60°, 1 час; щелочность среды поддерживается добавлением р-ра NaOH), приводит к β-анилиду **I** (**VI**) (выделяется при подкислении щел. р-ра HCl до pH 4), т. пл. 144° (разл.; из воды) и **IV** (получен выпариванием фильтрата после отделения **VI**). Аналогично, **VI** образуется при гидролизе **V** действием 5%-ного KOH. Многочисленные попытки осуществить для **V** перегруппировку Гофмана не удались. Попытки получить из метилового эфира **IV** и 50%-ного $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ соответствующий гидразид привели к образованию вторичного хинолинилгидразида (**VII**). При действии PCl_5, PCl_3 или $SOCl_2$ на **IV** образуется не хлорангидрид **IV**, а **III**. Действием 50%-ного $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ на суспензию 1,5 *г* **III** в 60 *мл* абс. спирта получен α-гидразид β-анилидхинолиновой к-ты (**VIII**), выход 1,4 *г*; т-ра плавления из-за легкого перехода в **VII** при нагревании не определена. Обычным путем из **VIII** получен соответствующий азид (**IX**), нестабилен, спонтанно выделяет HN_3. Гидролиз **IX** 10%-ным KOH дает **VI**. Гидролиз **IX** 80%-ной H_2SO_4 приводит к **III**. Попытка восстановить **IX** Zn в лед. CH_3COOH, а также попытка провести для **IX** обычным путем перегруппировку Курциуса привели к **III**. Перегруппировку Курциуса удалось осуществить обработкой суспензии из 1 *г* **VIII** в 30 *мл* воды при 0° 0,76 *мл* 37%-ной HCl; добавкой после полного растворения **VIII** 200 *мл* эфира и затем при 0° р-ра 0,54 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды; добавкой к эфир. р-ру 30 *мл* разб. р-ра $NaHCO_3$ и 60 *г* льда, выпариванием фильтрата досуха в вакууме, добавкой к остатку 100 *мл* кипящего толуола и кипячением в течение 30 мин., нагреванием р-ра остатка (после выпаривания толуола при ~20°) в 10 *мл* конц. HCl на водяной бане до прекращения выделения газа. После нейтр-ции фильтрата конц. NH_4OH получен продукт, т. пл. 174°, который при гидролизе конц. HCl при 150° дал 2-аминоникотиновую к-ту. Таким образом, доказаны положение свободной COOH-группы в **IV** и **VI**, а следовательно, и структура их производных. Х. Г.

9815. Синтез уроселектана В из 2,6-лутидина. Кучинский (Synteza uroselektanu B z 2,6-lutydyny. Kuczyński L.), Acta polon. pharmac., 1955, **12**, № 2, 105—110 (польск.)

Разработаны методы получения хелидамовой к-ты (**I**) — исходного в-ва для синтеза уроселектана В (**II**). Р-р 1 моля 2,6-лутидина (**III**) в 400 *мл* лед. CH_3COOH нагревают (50—60°, 12 час.) с 70 *г* 30%-ной H_2O_2, добавляют еще 66 *г* р-ра H_2O_2, нагревают 12 час. и отгоняют CH_3COOH в вакууме; полученную N-окись **III** (**IV**) обрабатывают 120 *мл* конц. HCl, выход хлоргидрата **IV** 85%. К взвеси 1 моля хлоргидрата **IV** в 200 *мл* толуола добавляют по каплям 150 *г* $POCl_3$, нагревают до растворения, охлаждают, выливают на 300 *г* льда, водн. слой подщелачивают содой и перегоняют с паром, выход 4-хлорлутидина (**V**) 78%; пикрат, т. пл. 167°. **V** окисляют в 4-хлорпиридин-2,6-дикарбоновую к-ту (**VI**), как описано для 2,6-лутидина (Black G., Depp. E., Corson B. B., J. Organ. Chem., 1949, **14**, 14). Р-р 40 *г* **VI** в 40 *мл* 20%-ного KOH нагревают 5 час. (150°, 5 *ат*), после охлаждения добавляют р-р Na_2S, фильтруют и подкисляют (HCl); выход **I** 95%, т. пл. 242—244° (разл.). Из **I** иодированием (Hackmann R.,

Lemberg R., J. Soc. Chem. Ind., 1946, **65**, 204) получают 3,5-дииодхелидамовую к-ту, выход 90%, которую метилированием (Dohrn M., Diedrich P., Ann., 1932, **494**, 284) превращают в **II**, выход 90%. 90 *г* **IV** нитруют смесью 300 *мл* конц. H_2SO_4 + 100 *г* HNO_3 (*d* 1,5) (4 часа, 90°), выход 4-нитро-**IV** (**VII**), 80%, т. пл. 166—167° (из CH_3OH). К смеси р-ра 0,5 моля **VII** в 1,5 *л* лед. CH_3COOH и 5 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$ постепенно добавляют при нагревании 185 *г* Fe-порошка, приливают 1 *л* воды, отгоняют избыток к-ты в вакууме, остаток подщелачивают р-ром соды и извлекают эфиром; выход 4-амино-**III** (**VIII**) 90%, т. пл. 186° (из бзл.). 40 *г* **VIII** ацетилируют действием 50 *г* $(CH_3CO)_2O$, выход 4-ацетиламино-**III** (**IX**) ~90%, т. пл. 78° (из воды); 20 *г* **IX** в 100 *мл* воды окисляют 100 *г* $KMnO_4$ в 2 *л* воды (50°, 8 час.), выход 4-ацетиламинопиридиндикарбоновой-2,6 к-ты (**X**) 10%, т. пл. 238—239° (разл.); 2 *г* **X** гидролизуют (15 *мл* 20%-ного NaOH, 3 часа) до 4-аминопиридиндикарбоновой-2,6 к-ты (**XI**), выход 81%, т. пл. 297° (из воды). **XI** диазотируют, обрабатывают горячей водой и получают **I**, выход 66%. К р-ру 60 *г* **VII** в 100 *мл* $CHCl_3$ добавляют по каплям при нагревании 75 *г* PCl_3, выливают на лед, из водн. слоя после подщелачивания и перегонки с паром выделяют 20 *г* **V**. Т. А.

9816. **Ароматическая циклодегидратация. XXIX. 7-метил- и 7-фенилбензо-[a]-хинолизиниевые соли.** Брадшер, Биверс (Aromatic cyclodehydration. XXIX. 7-Methyl- and 7-phenylbenzo[a]quinolizinium salts. Bradsher C. K., Beavers Leo E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 453—455 (англ.)

При циклодегидратации N-ацетонил- и N-фенацил-α-фенилпиридиниевых солей (**I а—в**) получают бензохинолизиниевые соли (**II а—в**), имеющие ароматич. характер. **Iа** синтезируют из α-фенилпиридина (**III**) и α-иодацетона (**IV**). Взаимодействие **III** с хлор- или бромацетоном не дает удовлетворительных результатов. **Iа** действием AgCl переводят в **Iв**, которая в присутствии HBr (к-ты) циклодегидратируется в **IIа**. При гидрировании **IIа** над Pt (из PtO_2) получают 11в-Н-7-метил-1,2,3,4,6,7-гексагидробензо-[a]-хинолизин (**V**). Из **III** и фенацилбромида (**VI**) получают **Iб**, который циклизуется значительно медленнее, чем **Iа**. Окисление **IIа** приводит к фталевой к-те. Даны кривые УФ-спектров поглощения **I** и **II**. Мол. коэфф. поглощения **II** имеют более высокие значения и спектры **II** сдвинуты в область более длинных волн, что связано с переходом от структуры дифенила с ограниченным вращением к плоскостной полициклич. ароматич. системе. Р-р 7,5 *г* свежеприготовленного **IV** в 5 *г* **III** оставляют на 2 недели в темноте, образовавшуюся массу измельчают, моют свободным от перекисей эфиром, растворяют в 25 *мл* абс. спирта, добавляют эфир до появления мути, осадок растворяют в 25 *мл* горячей воды, обрабатывают промытым к-той углем, концентрируют в вакууме при 80°, выход **Iа** 88%, т. пл. 163—164° (из сп. + эф.); пикрат, т. пл. 143,5—144,2°. К р-ру 2,46 *г* **Iа** в 10 *мл* дистилл. воды, содержащей 2 капли конц. HCl, добавляют свежеприготовленный AgCl (из 3 *г* $AgNO_3$) в 50 *мл* воды, два часа перемешивают, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме при 80°, прибавляют 15 *мл* 48%-ной HBr, отгоняют до ~125°, кипятят

X^- CH_2COR (I); X^- R (II)

Iа R = CH_3, X = J
Iб, **IIб** R = C_6H_5, X = Br
Iв R = CH_3, X = Cl **IIа** R = CH_3, X = Br **IIв** R = CH_3, X = J

остаток 51 час, концентрируют в вакууме при 80°, растворяют в 20 *мл* воды, обесцвечивают углем, сгущают в вакууме, растворяют в абс. спирте, упаривают досуха, переосаждают эфиром из спирт. р-ра, выход **IIа** 75%, т. пл. 283° (разл.). Из водн. р-ра **IIа**, насыщ. KJ, получают **IIв**, т. пл. 267—268° (из сп. + эф.; разл.); пикрат т. пл. 230—230,5°. 1 *г* **IIа** в 25 *мл* абс. спирта гидрируют над 0,1 *г* Pt (из PtO_2) при ~20° и атмосферном давлении, выход **V** 60%, т. пл. 199° (из сп. + эф.). К р-ру 289 *мг* **Iа** в 10 *мл* воды, нагретому до 83°, при перемешивании добавляют 15 *мл* горячего р-ра $KMnO_4$ (3,27 *г* $KMnO_4$ в 50 *мл* воды) и 2 *мл* 25%-ного NaOH, через 4 часа приливают оставшийся р-р $KMnO_4$ и 4 *мл* NaOH, нагревают 36 час., подкисляют разб. H_2SO_4, отфильтровывают MnO_2, фильтрат концентрируют до 50 *мл*, извлекают эфиром 16 час., остаток после отгонки эфира растирают с $CHCl_3$, получают 50 *мг* продукта с т. пл. 185—190°, возгонкой получают фталевый ангидрид, т. пл. 131°. Смесь 3 *г* **VI** и 2 *г* **III** нагревают до плавления, через 9 дней растирают с эфиром, выход **Iб** 68%, т. пл. 168—170° (из сп. + эф.); перхлорат, т. пл. 140,2—140,5° (из CH_2Cl_2 + эф.). 1 *г* **Iб** и 4 *мл* 48%-ной HBr кипятят 14 дней, концентрируют в вакууме при 80°, растворяют в воде, обрабатывают углем, фильтруют, сгущают в вакууме, растворяют в абс. спирте и упаривают досуха, выход **IIб** 42%, т. пл. 276—277° (из сп. + эф.); перхлорат, т. пл. 190—192° (из CH_2Cl_2); пикрат, т. пл. 197,5—198,2° (из абс. сп.). Сообщение XXVIII см. РЖХим, 1955, 37272. М. К.

9817. **ω-Галоидметилпиридины,-хинолины и -изохинолины. Часть V. Получение соединений, родственных 1,2-ди-2′-хинолилэтану.** Хаммик, Ламмиман, Морган, Ро (ω-Halogenomethylpyridines,-quinolines, and-isoquinolines. Part V. Preparation of compounds related to 1 : 2-di-2′-quinolylethane. Hammick D. Ll., Lammiman C. N., Morgan E. D., Roe A. M.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2436—2441 (англ.)

Реакцией ω-галоидхинальдинов с Cu в пиридине получены «β»-1,2-ди-2′-хинолилэтилен (**I**), «β»-1,2-дихлор-1,2-ди-2′-хинолилэтилен (**II**), «β»-1,2-дибром-1,2-ди-2′-хинолилэтилен (**III**) и 1,2-ди-2′-хинолилацетилен (**IV**). (Префикс «β» служит для обозначения низкоплавкого, более растворимого изомера, а «α» — для высокоплавкой малорастворимой формы.) Уф-облучением в CH_3OH (несколько дней) из **I**, **II** и **III** получены, соответственно, «α»-1,2-ди-2′-хинолилэтилен (**V**), т. пл. 245° (из бзл.-CH_3OH); дипикрат, т. пл. 147—151° (разл.; нестоек), «α»-1,2-дихлор-1,2-ди-2′-хинолилэтилен (**VI**), т. пл. 172—173° (из CH_3OH); монопикрат, т. пл. 222—224° (разл.; из CH_3OH), и «α»-1,2-дибром-1,2-ди-2′-хинолилэтилен (**VII**), т. пл. 220—221° (из CH_3OH); монопикрат, т. пл. 240—241° (разл., из сп.). **VII** получают также кипячением (10 мин.) 0,5 *г* **IV** с 0,5 *мл* Br_2 в 55 *мл* CCl_4. Характер УФ-спектров **I** и **II** (ε у **I** значительно больше, чем у **II**) и сравнение их со спектрами 1,1′-2,2′-динафтилов, а также ИК-спектры указывают на бóльшую копланарность молекулы **I** и соответственно *транс*-конфигурацию его (проверено на молекулярных моделях). **V** является *цис*-формой. Для **II**, **III**, **VI** и **VII** пространственные конфигурации не установлены вследствие искажения УФ-спектров благодаря влиянию галоидов на копланарность. Предложенное для 1,2-ди-(6-метил-2-хинолил)-этилендиола-1,2 (Buehler, Edwards, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 977) *транс*-строение не согласуется с характером его УФ-спектра. Для получения **I** нагревают 30 мин. 10 *г* ω, ω-дибромхинальдина (**VIII**) с 6 *г* Cu (бронза) в 100 *мл* очищ. пиридина, фильтруют и фильтрат выливают на лед; осадок промывают NH_4OH от Cu-солей. Выход **I** 18%, т. пл. 189—190° (из бзл.); дипикрат, т. пл. 286—288° (разл., из сп.). Попытки получить из **VIII** 1,2-ди-2′-хинолилэтилен с т. пл. 325° (Kaplan H., Lindwall H. G., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 927)

приводят только к **I** или дезоксихинальдоину, т. пл. 221°. Кипячением (15 мин) 2 *г* ω, ω, ω-трихлорхинальдина (**IX**) с 2 *г* Cu в 30 *мл* пиридина получают **II**, выход 22%, т. пл. 94—95° (из бзн.); монопикрат, т. пл. 184—185° (из сп.). Приливают по каплям (1 час, ~20°) 20 *г* ω, ω, ω-трибромхинальдина (**X**) в 100 *мл* пиридина к 10 *г* Cu в 30 *мл* пиридина и размешивают 2 часа, выход **III** 36%, т. пл. 141—142°; монопикрат, т. пл. 188—189° (из CH_3OH); дибромгидрат, т. пл. 260—263° (разл.; из ацетона). Кипятят 3 часа 20 *г* **X** с 15 *г* Cu в 125 *мл* пиридина, выход **IV** 25%, т. пл. 176—178° (по бзн.); дипикрат, т. пл. 286—288° (разл.; из сп.). Кипячением **III** (8 час.) или **VI** (1 час) с Cu в пиридине так же получают **IV**. Синтезировать из **IX** и **X** соответствующие тетрагалоидэтаны не удается. ω-Монобромхинальдин (**XI**) получают из **X** восстановлением тетралином по усовершенствованной методике. Размешивают 30 *г* **X** в 480 *мл* очищ. тетралина 6 час. при 100°, затем 2 часа при 150° и экстрагируют разб. H_2SO_4 (25% по объему). Экстракт промывают $CHCl_3$ и нейтрализуют NH_4OH, выход **XI** 74%, т. пл. 57° (из петр. эф.). Синтез 1,2-ди-2′-хинолилэтана (**XII**) из **XI** по Вюрцу (Brown, Hammick, Thewlis, J. Chem. Soc., 1951, 1145) дает плохие результаты. Размешивают 9 час при 165—170° 71,5 *г* очищ. хинальдина с 16 *г* S и 0,5 *г* Cu в токе N_2, по охлаждении выливают в 200 *мл* 6 н. H_2SO_4, фильтруют и осаждают 10%-ным NaOH, при pH 4,0, смолу, при pH 4,5 — **XII**, выход 20%, т. пл. 162,5—163 (из бзл.); дипикрат, т. пл. 273—275° (разл.). Из **XI** и Cu в пиридине или хинолине образуются только соответствующие четвертичные аммонийные соли; N-2-хинолилметилхинолинийбромид, т. пл. 222—223° (из сп.). «β»-ненасыщ. соединения не реагируют с Br_2 или Cl_2 в обычных условиях, на **III** не действуют Ag-соли, $KMnO_4$ в ацетоне, конц. H_2SO_4 (25 час., 145°), водн. NaOH и сплавление с KOH (2,5 мин.). 1,2-дибром-1,2-ди-2′-хинолилэтан также устойчив к дебромированию посредством $AgNO_3$ и щел. гидролизу. Данные УФ-спектров (перечислены в-во и $\lambda_{макс}$ Å; ε указаны в скобках): **I**, 2725 (49500), 3500 (36000); **II**, 2300 (49000), 3200 (12800); **III**, 2400 (46500), 3200 (13300); **V**, 2350 (30000), 2700 (10000), 3130 (12500); **VI**, 2350 (31500), 3150 (8000); **VII** 2400 (35000), 3150 (8000). Часть IV см. РЖХим, 1954, 21634. А. Т.

9818. **Исследование ароматических N-окисей. Действие магнийорганических соединений на окиси 2- и 4-метоксихинолина. Колонна, Ризалити** (Ricerche sugli N-ossidi aromatici. Azione dei composti organo-magnesiaci sugli N-ossidi della 2- e 4-metossichinolina. Colonna Martino, Risaliti Amerigo), Ann. chimica, 1954, 44, № 12, 1029—1035 (итал.)

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1954, 27021, 44642) изучено действие C_6H_5MgBr (**I**) на N-окиси 2-(**II**) и 4-метоксихинолина (**III**). **II** реагирует с **I** (эфирно-бензольный р-р, 5 час., ~ 20°) по CH_3O-группе, образуя 2-фенилхинолин (**IV**) по схеме:

C_6H_4 … OCH_3 (**II**) + C_6H_5—MgBr (**I**) → C_6H_4 … C_6H_5, OCH_3, ^-O|Mg^+—Br →

→ C_6H_4 … C_6H_5 (**A**) + $MgBr(OCH_3)$; **A** $\xrightarrow{2\,I}$ **IV** + $(C_6H_5)_2$ + $(MgBr)_2O$

III ведет себя в р-ции с **I** аналогично N-окиси хинолина (см. ссылку выше) и дает 2-фенил-4-метоксихинолин. Разница в поведении **II** и **III** по отношению к **I** объяснена способностью **II** образовывать с **I** координационное соединение (**V**). К смеси 3 *г* 2-метоксихинолина и 5 *г* пергидроля прибавляют понемногу, перемешивая, 6,2 *г* фталевого ангидрида, вызывают р-цию кратковременным нагреванием на водяной бане, через 2 дня (~20°) подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают $CHCl_3$, выделяют **II**, выход 50%, т. пл. 92—93° (из ацетона-эф.); аналогично **II** получают N-окись 4-хлорхинолина (**VI**), выход 80%. 4 *г* **VI**, 20 *мл* CH_3OH и CH_3ONa (1,2 *г* Na, 40 *мл* CH_3OH), кипятят 2 часа, удаляют CH_3OH, добавляют воды, извлекают $CHCl_3$, получают **III**, выход 80%, т. пл. 62° (из этилацетата).

V — OCH_3, Mg, R, Hal

Л. Я.

9819. **Синтезы 8-замещенных хинолинов с амидной группой в боковой цепи. Неман** (Syntheses of 8-substituted quinolines with amide groups in the side chain. Neeman M.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2525—2526 (англ.)

Для испытания противомалярийной активности синтезированы два ряда (**I** и **II**) производных 8-амино-6-метоксихинолина (**III**).

I R = NHCOR′R″N $(C_2H_5)_2$, **а** R′ = R″ = = H, **б** R′ = H, R″ = *изо*-C_3H_7;
II R = NHCR′R″ $(CH_2)_n$CON $(C_2H_5)_2$, **а** R′ = = R″ = H, n = 0; **б** R′ = CH_3, R″ = H n = 0; **в** R′ = R″ = H, n = 1; **г** R′ = R″ = CH_3, n = 0; **д** R′ = CH_3, R″ = H, n = 2.

R, OCH_3

Необходимые для получения **I** 8-хлорацетамидо-6-метоксихинолин, т. пл. 112° (из сп. или лигр.), 8-α-бром-β-метилбутирамидо-6-метоксихинолин, т. пл. 104° (из сп.); монобромгидрат, т. пл. 185° (из 30%-ной HBr), и монобромгидрат 8-α-бромпропионамидо-6-метоксихинолина, т. пл. 180° (из 30%-ной HBr) были синтезированы при взаимодействии равномолекулярных кол-в галоидангидридов α-галоидкислот с **III** на холоду в р-ре $CHCl_3$. При кипячении (20—48 час.) соответствующих 8-(α-галоидациламидо)-6-метоксихинолинов с избытком диэтиламина (**IV**) и обработкой остатка после удаления **IV** водн. щелочью получают **Ia**, т. кип. 200 — 215°/1 *мм*, n_D^{25} 1,5852; дихлоргидрат, т. пл. 214—216° (из спирт. р-ра HCl), и **Iб**, т. пл. 262° (разл.). Диэтиламиды α-, β- и γ-галоидкислот, необходимые для получения **II**, приготовляют из хлор- или бромангидридов галоидокислот и **IV** (2 моля) в эфире (3 часа, —5°): N,N-диэтиламид хлоруксусной к-ты, т. кип. 133°/30 *мм*, n_D^{21} 1,4690; N,N-диэтиламид β-хлорпропионовой к-ты, т. кип. 92°/2 *мм*, n_D^{16} 1,4698, d^{15} 1,0451; N,N-диэтиламид α-бром-α-метилпропионовой к-ты, т. кип. 86°/2,5 *мм*, n_D^{12} 1,4878, d^{13} 1,255. N,N-диэтиламид γ-хлорвалериановой к-ты получают восстановлением N,N-диэтиламида левулиновой к-ты изопропилатом Al в *изо*-C_3H_7OH и последующей обработкой $SOCl_2$ в C_6H_6, т. кип. 94°/2 *мм*. При взаимодействии диэтиламидов галоидкислот с **III** (3—30 час., 100°) синтезированы следующие **II** (выход 50—70%): **IIa**, т. пл. 228°; дихлоргидрат, т. пл. 230° (разл.; из разб. HCl); монопикрат, т. пл. 198° (из сп.); **IIб**, т. пл. 202° (из *н*-C_4H_9OH); дихлоргидрат, т. пл. 217° (из водно-спир. HCl); **IIв**, т. кип. 250°/2 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 230° (из воды); **IIг**, т. пл. 220° (из бзл.); монохлоргидрат, т. пл. 244° (из разб. HCl); **IIд**, т. кип. 225—230°/0,06 *мм*, 160°/0,01 *мм*, т. пл. 79° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 167°; моногидрат хлоргидрата, т. пл. 128°. **I** и **II** обладают слабым антиплазмодийным действием (АД) и токсичностью порядка хинина. **IIд** имеет эквивалент 0,2 по хинину при

пробе на угнетение роста *Plasmodium lophurae* (на утках); N-ацетилпамахин менее токсичен, чем памахин, но обладает незначительным АД. В. Я.

9820. Синтез и антигистаминное действие хинолил-замещенных этилендиаминов. Бюхи, Зигрист, Либерхерр (Synthese und Antihistamin-Wirkung von chinolyl-substituierten Äthylendiaminen. Büchi J., Siegrist H., Lieberherr R.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 3, 679—687 (нем.)

Рассмотрено строение ряда в-в с гистаминолитич. действием (ГД); показано, что многие из них являются производными этилендиамина и приведены требования к соединениям этого класса, обеспечивающие, по мнению авторов, хорошее ГД. Для этого в в-вах типа $R'R''NCH_2CH_2N(R''')_2$ алкильные цепи не должны быть разветвленными, R′ и R″ должны быть различными ароматич. или α-замещ. гетероциклич. радикалами, а R‴ являться метилом или $N(R''')_2$ представлять собой пиперидил, пирролидил или морфолинил.

CONHR′
I R=Cl
III R=$NCH_2C_6H_4R'''$-*n*
$CH_2CH_2N(R'')_2$

С целью получения новых в-в из 2-хлорхинолинкарбамидов-4 (I) и $(R'')_2NCH_2CH_2NHCH_2C_6H_4R'''$-*n* (II) синтезированы N,N-дизамещ. 2-аминохинолинкарбамиды-4 (III). Для получения I изатин ацетилируют в N-ацетилизатин, из которого через 2-оксихинолинкарбоновую-4 к-ту получают хлорангидрид 2-хлорхинолинкарбоновой-4 к-ты. При обработке последнего 37%-ным NH_3 или алкиламинами (Schwyzer G., Диссертация, Цюрих, 1946) в эфире и при охлаждении получают следующие I (даны R′, выход в % и т. пл. в °С): H, 100, 239—240; CH_3, 94,6, 161—162; C_2H_5, 94,8, 145—146°; *н*-C_4H_9, 95,6, 126—127°. 10 *г* β-диметиламиноэтиламина с 12,04 *г* бензальдегида в 50 *мл* абс. спирта кипятят 1 час, а затем гидрируют при ~20° (20 *г* активированного скелетного Ni), выход N,N-диметил-N′-бензилэтилендиамина 67,8%, т. кип. 59—61°/0,02 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 206—207°. Аналогично синтезированы другие II (даны R″, R‴ выход в %, т. кип. в ° С/*мм*): C_2H_5, H, 76,0, 146—147/16; CH_3, OCH_3, 49,2, 92—93/0,06; C_2H_5, OCH_3, 77,4, 104—106/0,1, хлоргидрат, т. пл. 189—190. 0,02 моля I, 0,03 моля II, 0,02 моля свежеплавленного поташа в 80 *мл* абс. диоксана нагревают в автоклаве 48 час. при 150°, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 2 н. HCl, извлекают эфиром и осаждают р-ром NaOH. Получены следующие III (даны R′, R″, R‴, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. в °С дихлоргидрата): H, CH_3, H, 54,7, 191—192 (из лигр.), 99—101; H, C_2H_5, H, 54,2, 146—147, 170—172; H, CH_3, OCH_3, 51,0, 167—168, 154—156; H, C_2H_5, OCH_3, 52,3, 156—157, 148—150; CH_3, CH_3, H, 38,1, 117,5—118,5, 110—120; C_2H_5, CH_3, H, 36,2, 92—93, 86° (разл.) и 149—151; *н*-C_4H_9, CH_3, H, 43,7, 95—96, 98 (разл.) и 209—211; C_2H_5, CH_3, OCH_3, 23,6, 118—119, 187—189. Все т-ры плавления исправлены. По данным фармакологич. испытания ГД III недостаточно для терапевтич. целей. Е. З.

9821. О реакциях метилбензилкетона с анилином и фенилгорчичным маслом. Дымек, Мошев, Войтась (O reakcjach metylo-benzyloketonu z aniliną i olejkiem fenylogorczycznym. Dymek Wojciech, Moszew Jan, Wojtaś Maria), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1953 (1955), AA8, 57—63 (польск.; резюме русс., англ.)

Синтезирован 2-бензил-4-анилинохинолин (I) путем конденсации $CH_3COCH_2C_6H_5$ (II) с C_6H_5NCS (III) и анилином. Эквимолярные кол-ва II и анилина нагревают 1 час при 200°, добавляют эквивалентное кол-во III с небольшим избытком и нагревают 3 часа, постепенно поднимая т-ру до 240°. К горячей смеси приливают спирт, подкисляют HCl до сильно кислой р-ции, отфильтровывают хлоргидрат (ХГ) I, кипятят его 30 мин. с 10%-ным р-ром Na_2CO_3, добавляют перед концом кипячения несколько капель 50%-ного р-ра NaOH и отфильтровывают I, т. пл. 184—186° (из разб. сп.); ХГ, т. пл. 326—328° (из сп.); пикрат (получен в спирт. р-ре), т. пл. 213—215° (разл.; из сп.). Смесь 1 *г* I, 1 *мл* CH_3J и 1 *мл* CH_3OH нагревают 4 часа при 110°, получают иодметилат I, т. пл. 173—178° (из сп., разл.). Смесь 4 *г* ХГ I, 28 *г* спирта и 20 *г* KOH нагревают 6 час. при 200°, продукт р-ции растворяют в воде, фильтруют, добавляют конц. HCl, получают 2-бензил-4-оксихинолин (IV), т. пл. 215—217° (из сп.). 1 *г* IV кипятят 1 час с 5 *г* PCl_5 и небольшим кол-вом $POCl_3$, охлаждают, выливают на лед и подщелачивают NaOH, получают 2-бензил-4-хлорхинолин, т. пл. 134—135° (из сп.). 2 *г* IV перегоняют с 20 *г* Zn-пыли, дистиллат (А) растворяют в спирте и осаждают 2-бензилхинолин в виде пикрата, т. пл. 154—155°. Нагревают 4 часа при 110° смесь 1 *г* дистиллата А, 1 *мл* CH_3J и 1 *мл* CH_3OH, добавляют немного эфира и выделяют иодметилат 2-бензилхинолина, т. пл. 208° (разл.; из воды). Нагревают 10 *г* *n*-толуидина и 12,5 *г* II (1 час, 200°), добавляют 14 *г* *n*-$CH_3C_6H_4NCS$, нагревают 3 часа до 240° и к горячей смеси приливают немного спирта; получают 2-бензил-4-*n*-толуидин-6-метилхинолин (V), т. пл. 166—168° (из сп.), пикрат (получен в спирт. р-ре), т. пл. 243° (разл.). 4 *г* V нагревают с 25 *мл* спирта и 16 *г* KOH (220°, 16 час.), р-р продукта р-ции в воде фильтруют и подкисляют конц. HCl, получают 2-бензил-4-окси-6-метилхинолин, т. пл. 240° (из сп.). Т. А.

9822. Изучение пиразолонов. Часть VIII. 1,1′-дифенил 3,3′-диметил-4-циано-(4,4′-ди-2-пиразолин)-дион-5,5′ и его превращение в 1-фенил-3-метил-4-(1-фенил-3-метил-5-амино-4-пиразолил)-пиразолон-5. Вестёё (Studies on pyrazolones. VIII. 1,1′-diphenyl-3,3′-dimethyl-4-cyano-(4,4′-bi-2-pyrazoline)-5,5′-dione and its conversion to 1-phenyl-3-methyl-4-(1-phenyl-3-methyl-5-amino-4-pyrazolyl)-5-pyrazolone. Westöö Gunnel), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 5, 797—802 (англ.)

Присоединением HCN к красителю пиразоловый синий (I) получают 1,1′-дифенил-3,3′-диметил-4-циано-(4,4′-ди-2-пиразолин)-дион-5,5′ (II). Гидролиз II конц. H_2SO_4 приводит к образованию 1,1′-дифенил-3,3′-диметил-(4,4′-ди-2-пиразолин)-диона-5,5 (III), тогда как при щел. гидролизе II получают 1-фенил-3-метил-4-(1-фенил-3-метил-5-амино-4-пиразолил) - пиразолон-5 (IV). Различие в кривых УФ-спектров II и IV соответствует различию между кривыми 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (V) и 1-фенил-3-метил-5-аминопиразола (VI), что подтверждает строение IV. Для объяснения механизма образования IV предположено, что наличие в ядре II CN-группы, ослабляя связь C (5)—N, обуславливает гидролитич. расщепление ядра; последующее декарбоксилирование и образование нового пятичленного ядра, содержащего углерод из группы CN, приводят к образованию IV. Это предположение доказано получением II с CN-группой, содержащей меченый C^{14} (IIa), при обработке которого разб. р-ром NaOH выделен $BaCO_3$, не содержащий C^{14}, и IV, содержащий все кол-во C^{14} (IVa). Замыкание кольца с образованием IV происходит, повидимому, уже в щел. р-ре, так как после 24 час. стояния р-ра II в 1 н. метанольном р-ре KOH его УФ-спектр становится аналогичным спектру р-ра IV ($\lambda_{макс}$ 255 *mμ*), тогда как в нейтр. р-рах II и IV $\lambda_{макс}$245 *mμ* и 252 *mμ* соответственно. Аналогично описанному изомеризация фенилгидразона цианацетона (VII) в 1-фенил-3-метил-5-аминопиразол (VIII) так же протекает в разб. щел. р-ре при 20°. Приведены кривые УФ-спектров I, IV, V и VI. Р-р 1,55 *г* NaCN в 5 *мл*

воды прибавляют к суспензии 7,8 *г* I в 10 *мл* спирта, через 2—3 мин. прибавляют 250 *мл* воды и подкислением 10 *мл* 4 н. HCl и выделяют II, выход 89%, т. пл. 198° (разл.). Нагреванием (5 мин.) 0,79 *г* II с 5 *мл* H_2SO_4 и осаждением ледяной водой получают III, выход 0,68 *г*; III получают, также оставляя на 24 часа при 20° р-р II в конц. H_2SO_4. 2,1 *г* II растворяют в 30 *мл* 2,5 н. NaOH, оставляют на 24 часа и прибавлением разб. HCl выделяют IV, выход 1,6 *г*, т. пл. 230—235° (разл.; из ацетона); IIa получен аналогично. Определение содержания C^{14} проведено в образцах, содержащих <0,1 *мг/мл* на счетчике Гейгера — Мюллера. Активность IIa и IVa равна 7,9 × 10^9 имп/мин/моль. Растворяют VII в спирте, прибавляют р-р 2,5 н. NaOH и через 24 часа водой выделяют VIII, т. пл. 115°. Сообщение VII см. РЖХим, 1954, 16321. Т. К.

9823. **Взаимодействие бромциана с имидазолом и 4(5)-метилимидазолом. Гиземан** (Die Einwirkung von Bromcyan auf Imidazol und 4(5)-Methylimidazol. Giesemann Heinz), J. Prakt. Chem., 1955, 1, № 5—6, 345—348 (нем.)

При взаимодействии BrCN с имидазолом (I) получена смесь 1-цианимидазола (II) и бромгидрата I (III), а с 4(5)-метилимидазолом (IV) — смесь 1-циан-4-метил- (V), 1-циан-5-метилимидазола (VI) и бромгидрата V (VII). При нагревании II, V и VI с водой регенерируются соответственно I и IV; при взаимодействии II с $LiAlH_4$ образуется I и CH_3NH_2. К р-ру 0,5 моля I в 500 *мл* абс. C_6H_6 при 50° добавляют 250 *мл* р-ра BrCN (220 *г* перегнанного BrCN в 1 *л* абс. C_6H_6), оставляют на 24 часа при —2°, выделяют II, выход 28%, т. кип. 185—189°/760 *мм*, 95°/27 *мм*, т. пл. 59,5—60,5°; пикрат, т. пл. 128—130°. При перекристаллизации пикрата II из воды отщепляется CO_2 и получается пикрат I, т. пл. 211—213° (разл.). Из остатка после выделения II получают III, выход 28,2%, т. кип. 237°/2 *мм*, т. пл. 210—216°. Аналогично из 1 моля IV в 300 *мл* абс. эфира и 550 *мл* р-ра BrCN в абс. эфире (220 *г/л*) получают смесь V и VI, выход 50,9%, т. кип. 194—198°/760 *мм*, 60°/2 *мм*, т. пл. 32—34°; пикрат, т. пл. 132—136° (разл.; из абс. эф.); перекристаллизация пикрата из воды дает пикрат IV, т. пл. 163°. Из остатка после выделения V и VI получают VII, выход 52,1%, т. кип. 225—226°/2 *мм*, т. пл. 95—97°. В. В.

9824. **Синтез 4(5)-имидазолкарбоновой кислоты. Онищук А. Е.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 984—985

Описан способ получения имидазолкарбоновой-4(5) к-ты (I) из инвертированного сахара. К р-ру 180 *г* сахара в 600 *мл* воды добавляют 5 *мл* H_2SO_4, нагревают 2 часа при 50—60°, оставляют на 16 час., добавляют смесь 222 *г* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, 800 *мл* NH_4OH, 30 *мл* воды и 100 *мл* формалина, нагревают 4 часа, продувая воздух, охлаждают, фильтруют, осадок промывают 3%-ным р-ром NH_4OH, размешивают в 1 *л* воды, добавляют 100 *мл* конц. HCl и небольшими порциями насыщ. р-р Na_2S, фильтруют, р-р на $^3/_4$ упаривают, остаток нагревают 3—4 часа на водяной бане с 350 *мл* HNO_3 (*d* 1,37) и упаривают досуха. Осадок обрабатывают NH_4OH, нейтрализуют CH_3COOH, упаривают досуха и остаток извлекают абс. спиртом, выход I 28,4 *г*, т. пл. 28° (из сп. или воды), или остаток растворяют в небольшом кол-ве воды, добавляют насыщ. р-р Na_2CO_3 до нейтр. р-ции и отфильтровывают I, выход 26,8 *г*. Этиловый эфир I, выход 74%, т. пл. 160—162°; метиловый эфир, выход 71%, т. пл. 154—156°. В. В.

9825. **Реакции со спиртовым аммиаком на солнечном свету (Действие на амид α,β-дифенил-β-бензоиламиноакриловой кислоты и на свободные трифенил- и дифенилпирролы). Сообщение III. Капуано, Джамманко** (Reazioni alla luce solare con ammoniaca alcoolica (Azione sull'amide dell'acido α,β-difenil-β-benzoilamminopropenoico e sul trifenil e difenilpirrolo liberi).— Nota III. Capuano Salvatore, Giammanco Lorenzo), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 3, 217—223 (итал.)

При длительном стоянии на солнечном свету аммиачно-спирт. р-ров амида α,β-дифенил-β-бензоиламиноакриловой к-ты (I), 2,4,5-трифенилпиррола (II) и 2,5-дифенилпиррола (III) I с высоким выходом превращается в 2-амино-3,4,6-трифенилпиримидин (IV), II в бензамид (V) и 2,4,6-трифенилпиримидин (VI) и III в V и 2,4-дифенил-6-пиримидон (VII). Смесь 20 *г* I и 1 *л* насыщ. при 20° аммиаком спирта экспонирована на солнечном свету (1 месяц) до полного превращения I в IV, т. пл. 183—184° (из сп.). Аналогично за 2 недели из II получен VI, т. пл. 186° (из сп.), и неидентифицированное в-во с т. пл. 280° (из диоксана); из маточного р-ра упариванием выделен V. При кипячении (1 час) спирт. р-ра 1,25 *г* дибензоилметана, 0,2 *г* NaOH и бензамидина (из 1 *г* его хлоргидрата) получен VI. При 4-месячной экспозиции р-ра III в 800 *мл* аммиачно-спиртовой смеси образовался VII, т. пл. 287° (из диоксана), бромпроизводное, т. пл. 297—298°. Высказаны предположения относительно механизма р-ции. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 13886. И. К.

9826. **Окисление действием N-бромпроизводных гидантоинов и родственных соединений. Часть I. Ораси, Корраль** (Oxidacion con N-bromoderivados de hidantoinas y sustancias relacionadas. Parte I. Orazi Orfeo O., Corral Renee A.), An. Asoc. quim. argentina, 1954, 42, № 3, 139—146 (исп.)

N-монобром-5,5-диметилгидантоин (I), 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоин (II), 1-бром-3,5,5-триметилгидантоин (III) и 1,3-дибром-5,5-метилэтилгидантоин (IV) предложены в качестве селективных окислителей спиртов. Окисление производилось в р-ре третичного бутилового спирта (V) с добавкой ацетата Na (VI) или бикарбоната при 25° в темноте. Для контроля хода окисления применялось иодометрич. титрование активного брома. Из испытанной группы наименее активным оказался I; II оказался более энергичным окислителем, чем N-бромацетамид (VII). Окисление вторичных спиртов дает высокие выходы кетонов и идет значительно быстрее, чем окисление первичных спиртов (в особенности, если вторичная группа находится в цикле). Исходные I и II были перекристаллизованы из воды, III из CCl_4. Найдено активного брома: для I 37,9%; для II 35,6%; для III 54,8%; для IV 52,3% и для VII 57,8%. Окислитель в кол-ве, соответствующем 0,003 *г-атома* Br (20%-ный избыток), растворили в 25 *мл* V, добавили р-р 0,003 моля VI в 8 *мл* воды и затем 0,0025 моля окисляемого спирта. Смесь выдерживали в темноте при 25°, пока в р-цию не вступило 0,00275 *г-атома* Br. Остаток окислителя разрушили добавлением разб. р-ра Na_2SO_3. Продолжительность р-ции от 4,5 до 10 дней. Предварительные исследования показали, что большие избытки окислителя ухудшают выход. Выход продуктов окисления составил для бензилового спирта 34—46%, для октанола-2 72—80%, для циклогексанола 80—87%, метилфенилкарбинола 77—82%, дифенилкарбинола 31—35%; для первичных спиртов: додецилового, октилового и 2-фенилэтилового выход был равен нулю, возможно, вследствие полимеризации. Полученные карбонильные соединения выделяли в виде семикарбазонов, фенилгидразонов или 2,4-динитрофенилгидразонов. Г. К.

9827. **Ацилирование 3-метилцитозина. Кеннер, Рис, Тодд** (The acylation of 3-methylcytosine. Kenner G. W., Reese C. B., Todd Sir Alexander R.), J. Chem. Soc., 1955, March, 855—859 (англ.)

XUM

Производные 3-метилцитозина (I) существуют в двух таутомерных формах (II и III), где R = H или алкил, или ацил, из них преобладает II. Это можно заключить из того, что полученный ацетилированием I $N_{(6)}$-ацетил-3-метилцитозин (IV) имеет УФ-спектр резко отличный от спектра $N_{(6)}$-ацетил-1,3-диметилцитозина (V), полученного метилированием IV диазометаном (VI). Строение V доказано омылением его в заведомый 1,3-диметилцитозин (VII), который может обладать только структурой III и в тоже время IV дает УФ-спектр, схожий с УФ-спектром 3, $N_{(6)}$-диметил-$N_{(6)}$-ацетилцитозина (VIII), полученного ацетилированием заведомого 3,$N_{(6)}$-диметилцитозина (IX). В спирт. р-ре легко происходит таутомеризация IV, чем объясняется получение V из IV при метилировании его VI. В отсутствие спирта таутомеризация не протекает, в результате чего в р-ре тетрагидрофурана IV не метилируется VI. Те же отношения имеют место для бензоильных производных I. Производные формы III, а также VII и 1,3,$N_{(6)}$-триметилцитозин (X) являются сильными основаниями, производное же формы II — 3,$N_{(6)}$, $N_{(6)}$-триметилцитозин (XI) — слабое основание. Тот факт, что I и IX—слабые основания, показывает, что их преимущественной структурой является структура II, хотя при метилировании CH_3J IX дает X. Алкилпроизводные I получены действием аммиака CH_3NH_2 и $(CH_3)_2NH$ на 6-метокси-3-метил-2-пиримидон (XII). 2-кетогруппа промотирует метилирование III, что показано инертностью к VI 4-ацетамидопиримидина (XIII). Смесь 3,5 г XII, 20 мл CH_3OH, насыщ. при 0° NH_3, нагревают 8 час. при 150°, получают 3 г I, т. пл. 300° (из CH_3OH) (все т-ры плавления исправлены), рK_a 4,57. 2 г XII, 14 мл 33%-ного водн. метиламина нагревают 8 час. при 150°, р-р испаряют досуха, после отделения от 3-метилурацила кристаллизацией из спирта и $CH_3COOC_2H_5$ получают IX, т. пл. 179° (из сп.), рK_a 4,47. Взаимодействием XII и 35%-ного водн. диметиламина получен XI, т. пл. 179°, рK_a 4,20. 3-дневным стоянием смеси 0,2 г I в 25 мл спирта и 0,7 г VI в 25 мл эфира, испарением р-рителя, сублимацией при 80°/0,2 мм получено 0,03 г VII, т. пл. 145°, рK_a 9,29. 1,5 мл CH_3J, 0,36 г IX в 2 мл CH_3OH выдерживают в темноте 7 дней, выпаривают, остаток растворяют в воде, подщелачивают, экстрагируют $CHCl_3$, сублимацией при 45°/0,5 мм получают X, т. пл. 79°. Смесь 1,2 мл $(CH_3CO)_2O$, 11 мл пиридина и 0,5 г I нагрета 1 час при 100°, получено 0,5 г IV, т. пл. 268° (из сп.). 4,2 г ацетамида, 1 г пиримидона и CH_3ONa (из 0,2 г Na) выдержаны 1 час при 100°/15 мм в токе N_2, добавлено 0,5 г NH_4Cl, после нагревания 20 мин. р-р проэкстрагирован 50 мл горячего спирта, сгущен до 15 мл, получено 0,1 г I, т. пл. 294—295°. Нагреванием 1 час при 100° 0,067 г 3,6-диметилцитозина, 0,070 г $(CH_3CO)_2O$, 1 мл пиридина получен VIII, т. пл. 196 (из сп.). Смесь 1 г IV в 40 мл эфира, 0,25 г IV в 50 мл спирта оставлена на 18 час. при 20°, сублимацией при 90°/0,2 мм получено 0,23 г V, т. пл. 156°. Кипячением 2 часа 0,056 г V, 0,02 г Na в 10 мл CH_3OH, испарением CH_3OH, экстракцией остатка сухим C_6H_6, сублимацией при 80°/0,2 мм получено 0,11 г VII, т. пл. 147—147,5°. Кипячением 0,5 г I, 0,6 мл бензоилхлорида, 8 мл пиридина до растворения и нагреванием при 100° 1,5 часа получено 0,6 г $N_{(6)}$-бензоил-3-метилцитозина (XIV), т. пл. 222° (из сп.). Так же из 0,14 г IX, 0,18 г бензоилхлорида, 1,3 мл пиридина получено 0,03 г $N_{(6)}$-бензоил-3,$N_{(6)}$-диметилцитозина (XV), т пл. 145°. Смесь 0,7 г VI в 25 мл эфира, 0,25 г XIV в 20 мл спирта оставлена на 18 час. при 20°, перекристаллизацией из спирта получено 0,2 г $N_{(6)}$-бензоил-1,3-диметилцитозина (XVI), т. пл. 156°. 0,23 г Na в 7 мл CH_3OH медленно прибавлено к р-ру 1,5 г 2,4-дихлорпиримидина в 13 мл CH_3OH, после перемешивания 40 мин. добавлено 30 мл эфира, получено 0,6 г 2-хлор-4-метоксипиримидина (XVII), т. пл. 55° (из бзн.). 3 г XVII в 25 мл CH_3OH прогидрированы с 1 г MgO, 1 г 5%-ного $Pd/BaSO_4$, после упаривания остаток растворен в 20 мл H_2O, экстрагирован в 200 мл эфира, отгонкой Na_2SO_4 получено 1,6 г 4-метоксипиримидина (XVIII), т. кип. 71°/33 мм. 1,07 г XVIII в 9 мл CH_3OH насыщен при 0° NH_3, нагрет при 150—160° 7,5 часа, после испарения р-рителя остаток ацетилирован, получено 0,5 г XIII, т. пл. 203°. Смесь 8 мл $POCl_3$ (XIX), 2 г 3-метилурацила нагрета при 135° 4,5 часа, избыток XIX удален под вакуумом, остаток растворен при 0° в 20 мл воды, подщелочен до pH 8 р-ром NH_3 в CH_3OH и при 30° профильтрован, при 0° выпало 0,63 г 6-хлор-3-метил-2-пиримидона, т. пл. 207—208°. Приведены УФ-спектры I, IV, V, VII, VIII, IX, X, XI, XIV, XV, XVI. Е. Д.

9828. Барбитуровые кислоты. III. Метиленмалоновый эфир в диеновом синтезе. Получение барбитуровых кислот спиранового типа. Левина Р. Я., Годовиков Н. Н., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 986—989

Осуществлена р-ция «диенового синтеза» между метиленмалоновым эфиром (I) и циклопентадиеном (II) и циклогексадиеном (III). Продукты этой р-ции 1,1-дикарбэтокси-2,5-эндометиленциклогексен-3 (IV) и 1,1-дикарбэтокси-2,5-эндоэтиленциклогексен-3 (V) гидрированием превращены соответственно в 1,1-дикарбэтокси-2,5-эндометиленциклогексан (VI) и 1,1-дикарбэтокси-2,5-эндоэтиленциклогексан (VII). Соединения IV, V, VI и VII идентифицированы превращением в соответствующие двуосновные к-ты. При действии на IV, V, VI

VIII, IX — VIII, X $n=1$; IX, XI $n=2$ — X, XI

и VII мочевины в присутствии C_2H_5ONa получены «мостиковые спиробарбитуровые» к-ты, соответственно, (VIII), (IX), (X) и (XI). 0,11 моля полимера I деполимеризуют при 220—240°, отгоняют I в 15 мл C_6H_6, затем прибавляют II или III, нагревают смесь 6 час. и получают соответственно (приводятся выход в %, т. кип. в °С/мм, n_D^{20}, d_4^{20}); IV, 60, 129—130/10, 1,4680, 1,0952; V 27, 135—136/7, 1,4722, 1,1201. Гидрируют IV и V над скелетным Ni и получают соответственно (приводятся выход в %, т. кип. в °С/мм, n_D^{20}, d_4^{20}): VI, 80, 124—125/6, 1,4595, 1,0754; VII, 83, 143—144/8, 1,4648, 1,0751. Гидролизуют IV, V, VI и VII действием KOH в спирте и получают соответственно: 1,1-дикарбокси-2,5-эндометиленциклогексен-3, выход 73%, т. пл. 122—123° (из водн. сп.); 1,1-дикарбокси-2,5-эндоэтиленциклогексен-3, выход 65%, т. пл. 163—164°; 1,1-дикарбокси-2,4-эндометиленциклогексан, выход 60%, т. пл. 174—175°, и 1,1-дикарбокси-2,5-эндоэтиленциклогексан, выход 60%, т. пл. 159—160°. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,7 г Na в 20 мл абс. спирта) прибавляют 0,07 моля мочевины и 0,01 моля IV, V, VI или VII, смесь нагревают 6 час. при 100—110°, выпавший осадок отфильтровывают, подкисляют HCl (к-той) и получают соответственно (приводятся выход в %, т. пл. в °С (из водн. сп.)): VIII, 50, разл. при 300; IX, 52, 248—250; X, 228—230, и XI, 98—99, 272—273. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 23755. Н. Г.

9829. Синтез соединений, родственных тимину. I. 5-меркаптоурацил и некоторые его S-замещенные производные. Бардос, Герр, Энкодзи (Synthesis of compounds related to thymine. I. 5-mercaptouracil and some S-substituted derivatives. Bardos Thomas J., Herr Ross R., Enkoji Takashi), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 960—963 (англ.)

В поисках антагонистов тимина (I) (антиметаболитов синтеза дезоксирибонуклеиновой к-ты) из 5-аминоурацила (II) синтезированы хлористый урацил-5-изотиуроний (III), 5-меркаптоурацил (IV) и 5-урацилилдисульфид (V). Найдено, что IV и V задерживают рост *L. leichmannii* в конц-ии 1 γ/*мл*; их действие устраняется I или тимидином, но не фолевой к-той. III вдвое по весу менее активен. УФ-спектры в воде (приводятся pH, в-во, $\lambda_{макс}$ *мμ*, ε в скобках): 1, III, 268 (8400); 1, IV, 274 (7300); 1, V, 272 (15000); 13, III, 290 (7800); 13, IV, 291 (8800); 13, V, 290 (19000). ИК-спектр IV (в отличие от V) имеет полосы поглощения S—H-связи (4,1 и 11,0 μ). Полярографией (10^{-3} *M* р-ров в 0,1 *M* NH_4OH + 0,1 *M* NH_4Cl в N_2) найдены для IV анодная окислительная волна (0,5 *в*, насыщ. к. э.) и для V — катодная волна с тем же потенциалом. Потенциометрич. титрование показывает, что IV—одноосновная к-та с pK_a 5,5; V имеет 2 неразличимые кислотные группы с кажущимся pK_a 8,0. К суспензии соли диазония (из 0,1 моля II, 200 *мл* 1 н. HCl и 0,1 моля $NaNO_2$ в 100 *мл* воды) прибавляют охлажд. р-р 0,2 моля тиомочевины в 100 *мл* 0,5 н. HCl и 100 *мл* 95%-ного спирта. Через 30 мин. прибавляют р-р NaOH до pH 3—4, смесь кипятят 4 часа, фильтруют, фильтрат подкисляют конц. HCl до pH 1, отделяют V, фильтрат упаривают до объема 150 *мл* и отделяют V дополнительно, выход 0,3 *г*. Для очистки V переосаждают из р-ра и кристаллизуют из воды. Маточный р-р упаривают досуха, остаток обрабатывают смесью спирта и HCl (к-ты) и очищают растворением HCl в воде, подкисленной HCl и осаждением спиртом; получают III, выход 23%, т. пл. 264—266° (разл.). К р-ру 0,00675 моля III в 50 *мл* воды прибавляют 0,015 моля 1 н. р-ра NaOH в N_2, через 30 мин. подкисляют конц. HCl и охлаждают; выход IV 57%; в-во дает интенсивное красное окрашивание с нитропруссидом, легко окисляется в V. Диазораствор, полученный из 0,15 моля II в ~150 *мл* 50%-ного спирта, постепенно приливают при 0° 0,16 моля р-ра Na_2S_2 и перемешивают до прекращения р-ции и подкисляют 27 *мл* конц. HCl, получают V, выход 39%. Кипятят 3 часа 0,031 моля V с 13,5 *г* Zn-пыли в 300 *мл* лед. CH_3COOH и затем еще 3 часа, добавив 7 *г* Zn-пыли. Неочищ. IV переосаждают конц. HCl из р-ра в 5%-ном NaOH, выход 63%. IV получают также нагреванием 0,001 моля V с 0,001 моля глюкозы в 8 *мл* 0,5 н. NaOH (10 мин., 100°). Диазораствор, полученный из 0,1 моля II, обрабатывают р-ром 20 *г* CH_3COONa в 100 *мл* воды и смесь постепенно прибавляют к р-ру 0,14 моля $KSCSOC_2H_5$ в 100 *мл* воды при 70—75°. Выдерживают 1 час при 90°, вносят 16 *г* KOH, 2 *г* глюкозы и кипятят 2 часа; выход IV 22%. IV и V не имеют определенной т-ры плавления, разлагаются выше 300°. А. Т.

9830. 1,2-дигидро-2,2-диметилхиназолины. Конденсация ацетона с производными антраниламида. Каррингтон (1,2-dihydro-2,2-dimethylquinazolines. The condensation of acetone with antranilamide derivatives. Carrington H. C.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2527—2528 (англ.)

Производные антраниламида конденсируются с ацетоном в кислой среде, образуя производные 1,2-дигидро-2,2-диметилхиназолина, но *о*-аминобензамидоксим образует соответствующее производное оксадиазола. Р-р 1,52 *г* 2-аминотиобензамида в 20 *мл* 3,5%-ной HCl + 20 *мл* ацетона кипятят 18 час., получают 1,2-дигидро-4-меркапто-2,2-диметилхиназолин (I), выход 1,8 *г*, т. пл. 151—152° (из водн. CH_3OH). 2 *г* I + 2 *мл* CH_3J в 150 *мл* эфира выдерживают ~12 час. при ~20°. Осадок экстрагируют водой, водн. р-р очищают и подщелачивают NH_3, получают 1,2-дигидро-2,2-диметил-4-метилтиохиназолин (II), выход 1 *г*, т. пл. 62—64° (из петр. эф.). 8 *г* *о*-аминобензамидоксима (III) гидрируют в спирте над скелетным Ni 5 час. при 65° и 30 *ат*. После охлаждения из фильтрата осаждают HCl (газом) хлоргидрат *о*-аминобензамидина (IV), выход 4,6 *г*, т. пл. 236—242° (неочищ.); пикрат, т. пл. 222—224° (из сп.). 8,5 *г* IV, 4,3 *мл* HCl (к-ты) (*d* 1,18), 50 *мл* ацетона и 100 *мл* воды кипятят 15 час., упаривают в вакууме, получают хлоргидрат 4-амино-1,2-дигидро-2,2-диметилхиназолина (V), выход 3,4 *г*, т. пл. 255—256° (из сп.). 5 *г* II + 50 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в спирте нагревают 6 час. при 150°, упаривают, растворяют в 20 *мл* спирта и насыщают р-р HCl (газом) до кислой р-ции на конго, прибавлением эфира осаждают 1,9 *г* V. Аналогично I из антраниламида (15 час. кипячения) получают 1,2-дигидро-4-окси-2,2-диметилхиназолин (VI), т. пл. 262° (из CH_3OH). 5,0 *г* V в 50 *мл* 20%-ной HCl (к-ты) кипятят 4 часа, подщелачивают NH_3, получают VI. 2 *г* III, 25 *мл* ацетона и 50 *мл* воды кипятят 24 часа, упаривают в вакууме, получают 3-*о*-аминофенил-4,5-дигидро-5,5-диметил-1,2,4-оксадиазол, т. пл. 214—216° (из сп.-бзн.-ацетона). 13,8 *г* 2-амино-4-хлорбензонитрила в 30 *мл* спирта + 10 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 20 *мл* воды прибавляют к р-ру C_2H_5ONa (из 3,6 *г* Na и 55 *мл* спирта), кипятят 5 час., упаривают в вакууме, прибавляют разб. NaOH. Из фильтрата CH_3COOH выделяют 2-амино-4-хлорбензамидоксим (VII), выход 10,2 *г*, т. пл. 128—130° (из водн. сп.). 10 *г* VII в 10 *мл* спирта гидрируют аналогично III, получают дихлоргидрат 2-амино-4-хлорбензамидина (VIII), выход 11 *г*, т. пл. 280—281° (из сп.-бзн.). 5 *г* VIII, 30 *мл* ацетона и 60 *мл* воды кипятят 24 часа, упаривают в вакууме, прибавляют разб. NaOH, получают 4-амино-7-хлор-1,2-дигидро-2,2-диметилхиназолин (IX), выход 4,1 *г*, т. пл. 198—200° (из водн. сп.) I, II, V, VI и IX не показывают антималярийной активности. А. Г.

9831. Несимметрично-замещенные пиперазины. VIII. Производные амидов. Айд, Лорз, Болцли (Unsymmetrically N-substituted piperazines. VIII. Amide derivatives. Ide Walter S., Lorz Emil, Baltzly Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3142—3143 (англ.)

С целью поиска соединений, обладающих противоацетилхолиновой активностью, синтезирован ряд четвертичных солей N-моноацилпиперазинов (I) по схеме:

$$RCOCl + HN\langle\;\rangle NR' \rightarrow RCON\langle\;\rangle NR' \xrightarrow{R''X} RCON\langle\;\rangle \overset{+}{N}\langle^{R'}_{R''} X^-$$

I

I [R = $(C_6H_5)_2CHCH_2$, R′ = R″ = H, X = Cl] (Iа) получен дебензилированием I [R = $(C_6H_5)_2CHCH_2$, R′ = $C_6H_5CH_2$, R″ = H, X = Cl] (Iб); I [R = $(C_6H_5)_2CHCH_2$, R′ = R″ = C_2H_5, X = J] (Iв) синтезирован из Iа кипячением с избытком C_2H_5J. Смесь 1 моля хлоргидрата пиперазина, 200 *мл* воды и 1 моля $NaHCO_3$ нагревают до прекращения выделения CO_2, прибавляют 1 *л* спирта, при кипении и перемешивании прибавляют 1 моль C_2H_5J и 1 моль $NaHCO_3$, кипятят 12 час., добавляют при перемешивании 1 моль $NaHCO_3$ и 1,05 моля $ClCOOC_2H_5$, оставляют стоять 1 час, подкисляют (конго-рот) HCl к-той, спирт удаляют в вакууме, добавляют воду, экстрагируют, получают дикарбэтоксипиперазин, выход 31%; к водн. р-ру добавляют лед и 200 *мл* 40%-ного KOH, экстрагируют,

получают N-этил-N′-карбоэтоксипиперазин (II), выход 71 *г* (38%), т. кип. 127—130°/17 *мм*; и диэтилпиперазин, выход 7%. Смесь II, 120 *мл* воды и 180 *мл* конц. HCl кипятят 30 час., упаривают в вакууме, остаток растворяют в CH_3OH, нейтрализуют CH_3ONa (из 9 *г* Na), получают N-этилпиперазин, выход 30% (на пиперазин), т. кип. 126—129°. К р-ру $(C_6H_5)_2CHCH_2$-COCl в 50 *мл* безводн. эфира прибавляют 6 *г* бензилпиперазина, смесь оставляют на 12 час., осадок промывают C_6H_6, получают **Iб**, выход 63%, т. пл. 255° (из водн. сп.). **Iб** в 50 *мл* смеси C_2H_5OH и HCl (к-ты) гидрируют над Pd/C при 60°, получают 4,5 *г* **Ia**, т. пл. 224° (из водн. сп.). Смесь основания (из 3 *г* **Ia**), 3 *мл* C_2H_5J, 20 *мл* CH_3OH, 6 *г* K_2CO_3 и 5 *г* воды кипятят 34 часа, получают **Iв**, т. пл. 235° (из водн. сп.). Р-р 0,033 моля хлорангидрида 1-фенилциклогексанкарбоновой к-ты и 0,066 моля метилпиперазина (**III**) в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 10 час., экстрагируют эфиром, эфирный р-р встряхивают с разб. HCl, кислый р-р подщелачивают, получают 9,2 *г* N-метилпиперазида 1-фенилциклогексанкарбоновой к-ты (**IV**), т. пл. 96—98°, действием р-ра HCl (газа) в спирте получают **I** (R = $(CH_2)_5CC_6H_5$, R′ = CH_3, R″ = H, X = Cl), т. пл. 268° (из абс. сп.). К р-ру 2,6 *г* **IV** в 20 *мл* ацетона прибавляют 25 *мл* 0,5 *M* р-ра C_2H_5J в эфире, осторожно нагревают при 100°, получают **I** (R = $(CH_2)_5CC_6H_5$, R′ = CH_3, R″ = C_2H_5, X = J), т. пл. 206° (из смеси сп.-эф.). 0,1 моля ксантенкарбоновой-9 к-ты превращают в хлорангидрид кипячением с $SOCl_2$, растворяют в C_6H_6, добавляют 20 *г* **III**, кипятят 1 час, основание, выделенное аналогично **IV**, растворяют в ацетоне, прибавляют избыток C_2H_5J, р-р нагревают 9 час., получают **I** (R=9-ксантенил, R′=CH_3, R″=C_2H_5, X=J) (**Iг**), т. пл. 244° (разл., из CH_3OH). Кроме того, получены **I** (последовательно указаны: R, R′, R″, X, т. пл. в °С): $(C_6H_5)_2CH$, CH_3, H, Cl, 265 (разл., из абс. сп.); $(C_6H_5)_2CH$, CH_3, CH_3, J, 223,5 (из абє. сп.); $(C_6H_5)_2CH$, CH_3, C_2H_5, J, 228 (из абс. сп.); $(C_6H_5)_2CHCH_2$, CH_3, H, Cl, 264 (разл., из водн. сп.), свободное основание, т. пл. 98° (из смеси бзл.-гексан); $(C_6H_5)_2$ $CHCH_2$, CH_3, CH_3, J, 260 (из водн. сп.); $(C_6H_5)_2$ $CHCH_2$, CH_3, C_2H_5, J, 218 (из водн. сп.); $(C_6H_5)_2CHCH_2$, CH_3; *изо*-C_3H_7, J, 198 (из абс. сп.); $(C_6H_5)_2$ $CHCH_2$, CH_3, *н*-C_4H_9, J, 223 (из водн. сп.); $(CH_2)_5CC_6H_5$, CH_3, CH_3, J, 248 (из смеси сп.-эф.); $(CH_2)_5CC_6H_5$, CH_3, *изо*-C_3H_7, J, 172 (из абс. сп.); ксантенил, C_2H_5, C_2H_5, J, 246 (разл. из CH_3OH); ксантенил, CH_3, *изо*-C_3H_7, J, 256 (разл. из CH_3OH). Последние три препарата, а также **Iг** обладают атропиноподобной активностью (20—200% активности атропина). Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 6832. Г. Ш.

9832. Продукт конденсации полуальдегида фталевой кислоты и глицинового ангидрида. Хасимото, Ояма (フタルアルデヒド酸と無水グリシン縮合物について. 橋本德二, 尾山すみ), 藥學雜誌, Якугаку дзасси J,. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 12, 1287—1289 (япон.; резюме англ.)

При конденсации орто-, мета- или пара-полуальдегидов фталевой к-ты с дикетопиперазином в присутствии $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa получены 3,6-ди-(орто-, мета- или пара-карбоксибензаль)-дикетопиперазины (**I**, **II** и **III** соответственно). В случае конденсации **I** в качестве побочного продукта выделен 3,6-дифталидилдикетопиперазин (**IV**). **I** при нагревании с NaOH или с HJ (к-той) и красным P превращается в изокарбостирилкарбоновую-3 к-ту (**V**); в последнем случае, следовательно, восстанавливается не двойная связь, а одинарная. **IV** при нагревании с HJ (к-той) и красным P образует *о*-толуиловую к-ту, а при обработке NaOH дает **V**. С HJ (к-той) и красным фосфором **II** и **III** образуют *м*- и *п*-карбоксифенилаланин соответственно. Д. К.

9833. Хиноксалины и родственные им соединения. Часть I. Метилирование некоторых 2- и 3-оксихиноксалинов. Чизман (Quinoxalines and related compounds. Part I. The methylation of some 2- and 3-hydroxyquinoxalines. Cheeseman G. W. H.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1804—1809 (англ.)

Исследована р-ция метилирования некоторых оксихиноксалинов (**I**). При метилировании **I** $(CH_3)_2SO_4$ в 2 н. р-ре NaOH при 20° образуются N-метилпроизводные; 2-оксихиноксалин (**Ia**) дает 1,2-дигидро-1-метил-2-оксохиноксалин (**II**), т. пл. 120—121° (из петр. эф.), превращенный р-цией с CH_2N_2 в 1,2-дигидро-1,3-диметил-2-оксохиноксалин (**III**), выход 70%; из 2,3-диоксихиноксалина (**Iб**) получен 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-диметил-2,3-диоксохиноксалин (**IV**), т. пл. 252—253° (из сп.), синтезированный нагреванием N,N′-диметил-*о*-фенилендиамина (**V**) с этиловым эфиром щавелевой к-ты (**VI**); **IV** получен также метилированием $(CH_3)_2SO_4$ 1,2-дигидро-3-окси-1-метил-2-оксохиноксалина (**VII**), синтезированного нагреванием N-метил-*о*-фенилендиамина (**VIII**) с **VI**; из 2-окси-3-метоксихиноксалина (**Iв**) с $(CH_3)_2SO_4$ образуется 1,2-дигидро-3-метокси-1-метил-2-оксохиноксалин (**IX**), выход 88%, т. пл. 122—123° (из бзл.-петр. эф.), полученный хлорированием **VII** $POCl_3$ и нагреванием образующегося 3-хлор-1,2-дигидро-1-метил-2-оксохиноксалина (**X**) с CH_3ONa; 2-амино-3-оксохиноксалин (**Iг**), т. пл. >360° с $(CH_3)_2SO_4$ превращается в 3-амино-1,2-дигидро-1-метил-2-оксохиноксалин (**XI**), т. пл. 274—275° (из CH_3OH); строение **XI** подтверждено его синтезом из **X**, нагреванием которого с фенолятом К получен 1,2-дигидро-1-метил-2-оксо-3-феноксихиноксалин (**XII**), аминированный нагреванием с CH_3COONH_4 в **XI**. При метилировании **Ia** CH_2N_2 образуются **III** и 2-метоксихиноксалин (**XIII**); в остальных случаях — N- и О-метилпроизводные: из **Iб** получены **IV**, **IX** и 2,3-диметоксихиноксалин (**XIV**); из **Iв** — **IX** и **XIV**; из **Iг** — **XI** и 2-амино-3-метоксихиноксалин (**XV**), т. пл. 151—152° (из бзл.), синтезированный нагреванием 2-амино-3-хлорхиноксалина (**XVI**) с CH_3ONa; из 2-окси-3-метилхиноксалина (**Iд**) — **III** и 2-метокси-3-метилхиноксалин (**XVII**), т. пл. 68—69° (из водн. CH_3OH), синтезированный метоксилированием 2-хлор-3-метилхиноксалина CH_3ONa; из **VII** — **IV** и **IX**. **Ia** получен гидролизом **XIII**, приготовленного нагреванием 2-хлорхиноксалина (**XVIII**) с CH_3ONa; **Iв** — хлорированием $POCl_3$ **Iб** в 2,3-дихлорхиноксалин (**XIX**), превращенный в 2-хлор-3-метоксихиноксалин (**XX**), гидролизованный кипячением 17 час. с KOH в водн. CH_3OH в **Iв**, выход 86%, т. пл. 243—244° (разл., из сп.); **Iг** — гидролизом **XV** 2,5 н. HCl. Р-цией **XX** с фенолятом Na синтезирован 2-метокси-3-феноксихиноксалин (**XXI**). К р-ру CH_3ONa (из 0,41 *г* Na и 10 *мл* CH_3OH) приливают 2,3 *г* **XVIII** в 10 *мл* CH_3OH, смесь кипятят 2 часа, смешивают с водой и извлекают эфиром **XIII**, выход 98%, т. пл. 31—33°; пикрат, т. пл. 141—142° (из CH_3OH). Смесь 15 *г* **Iб**, 45 *мл* $POCl_3$ и 15 *г* $NH(C_2H_5)_2$ кипятят 2,5 часа и выделяют **XIX**, выход 98%, т. пл. 151—153° (из бзл.). К суспензии 15 *г* **XIX** в 250 *мл* кипящего CH_3OH приливают р-р CH_3ONa (из 1,73 *г* Na и 100 *мл* CH_3OH), кипятят 3 часа, упаривают до 100 *мл* и при 0° отделяют **XX**, выход 79%, т. пл. 79—80° (из CH_3OH). К 0,01 моля **Ia** в 20 *мл* CH_3OH приливают эфир. р-р CH_2N_2, оставляют на 16 час. при 0°, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток растворяют в 10 *мл* C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 **XIII**, выход 26%, и смесью C_6H_6-эфир **III**, выход 50%, т. пл. 85—86°; пикрат, т. пл. 144—145° (из CH_3OH); аналогично метилируют 0,01 моля **Iб**, р-р размешивают 2 часа, продукт кипятят с 15 *мл* C_6H_6 и отделяют **IV**, выход 21%; фильтрат хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 **XIV**, вы-

ход 22%, т. пл. 92—93°; затем смесью эфира и CH_3OH (9 : 1), выход 52; аналогично из Iв (размешивание 3 часа) получают IX, выход 56%, и XIV, выход 41%. Смесь р-ров 0,01 моля I г с эфир. р-ром CH_2N_2 размешивают 4 часа и оставляют на 3 дня при 0°, продукт извлекают 30 *мл* 5%-ного р-ра NaOH; полученное твердое в-во кипятят с 150 *мл* петр. эфира и отделяют XI, выход 37%, т. пл. 268—271°; из фильтрата выделяют XV, выход 13%, т. пл. 149—152° (идентичен полученному из XVI). Метилируют Iд (см. метилирование Iа) и получают III, выход 51%, и XVII, выход 30%, т. пл. 69—70°. Восстанавливают 11,3 N-метил-*о*-нитроанилина в спирте при 20° над 5%-ным Pd/C; смесь полученных VIII и 20 *г* VI нагревают 2 часа при 160—165° (т-ра бани) и получают VII, выход 92%, т. пл. 286—287° (из воды). Смесь 7,5 *г* VII и 40 *мл* $POCl_3$ кипятят 1,5 часа и получают X, выход 80%, т. пл. 131—133° (из петр. эф.). Смесь 1,36 *г* V и 4 *г* VI кипятят 1 час и получают IV. Смесь 1,95 *г* X, 10 *г* фенола и 0,67 *г* KOH нагревают 3 часа при 95°, выливают в 2 н. р-р NaOH и отделяют XII, выход 79%, т. пл. 170—172° (из CH_3OH). Кипячением (1 час) 0,4 *г* XII с 8 *мл* спирта и 2 *мл* HCl (*d* 1,8) получают VII, выход 89%. Смесь 1,5 *г* XII с 9 *г* нагретого до 180° и затем охлажденного до 160° CH_3COONH_4 нагревают 15 мин. при 200—225°; разбавляют водой и отделяют XI, выход 84%, т. пл. 173—174° (из водн. CH_3OH). Р-р 0,95 *г* IX в 20 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3 при 20°, нагревают 8 час. при 140—145° и получают XI, выход 0,25 *г*. К р-ру C_6H_5ONa (из 15 *г* C_6H_5OH и 0,46 *г* Na) добавляют 1,75 *г* XX, нагревают 17 час. при 95°, выливают в 2 н. р-р NaOH; выход XXI 75%, т. пл. 134—135,5° (из CH_3OH). Д. В.

9834. Нафтиридины. I. Синтез некоторых 1,7-нафтиридинов. Баумгартен, Кригер (Naphthyridines. I. Synthesis of some 1,7-naphthyridines. Baumgarten Henry E., Krieger Arthur L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2438—2440 (англ.)

Описаны 3 варианта синтеза производных 1,7-нафтиридина. а) 2-фенил-1,7-нафтиридин (I) и 2,10-диаза-5,6,7,8-тетрагидроантрацен (II) получены по схеме: 3-нитропиколин-4 (III) $\xrightarrow{+SeO_2}$ 3-нитропиридинальдегид-4 (IV); IV $\xrightarrow{+\text{п-толуидин (V)}}$ N-(3-нитропиколилиден-4)-*п*-толуидин (VI); VI $\xrightarrow{+Na_2S}$ N-(3-аминопиколилиден-4)-*п*-толуидин (VII); VII $\xrightarrow{+\text{ацетофенон (VIII)}}$ I; VII $\xrightarrow{+\text{циклогексанон (IX)}}$ II. Вероятно, конденсация VII с альдегидами и кетонами явится общим методом синтеза замещ. нафтиридинов-1,7. б) 2-окси-1,7-нафтиридин (X) получен по схеме: IV $\xrightarrow{+CH_2(COOH)_2}$ β-(3-нитропиридил-4)-акриловая к-та (XI); XI $\xrightarrow{+Fe(OH)_2}$ β-(3-аминопиридил-4)-акриловая к-та (XII); XII $\xrightarrow{+NH_2OH}$ X (см. Posner, Ann., 1912, **389**, 41). в) 6,8-диокси-1,7-нафтиридин (XIII) получен сплавлением NH_4-соли β-гомохинолиновой к-ты (XIV-к-та). К нагретому до кипения р-ру 0,15 моля III в 200 *мл* ксилола прибавляют частями 0,15 моля SeO_2, кипятят 1 час, охлаждают, фильтруют Se и извлекают HCl (к-той). После обычной обработки получают IV, выход 37%, т. пл. 91—93° (из воды — дигидрат), 53—54° (безводн.); динитрофенилгидразон, т. пл. 258°. Р-р 0,66 ммоля IV и 0,66 ммоля V в 1 *мл* спирта кипятят 1 час, разбавляют 4 *мл* спирта и получают VI, выход 95%, т. пл. 92—93°, неустойчив, обычно не изолируют. Р-р 4,0 ммоля IV и 4 ммоля V в 4 *мл* спирта кипятят 1 час, прибавляют р-р 7,9 ммоля $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 2 *мл* 50%-ного спирта, охлаждают, получают VII, выход 77%, т. пл. 146—148° (из водн. сп.). 1,25 ммоля VII, 1,25 ммоля VIII, 1 *мл* 2 н. NaOH и 3 *мл* спирта кипятят 8 час., отгоняют с паром V, получают I, выход 84%, т. пл. 113,8—114,8° (из CH_3OH). Аналогично из VII и IX получают II, выход 66%, т. пл. 89,5—91° (из петр. эф.). 0,05 моля неочищ. (50%-ного) IV, 0,10 моля $CH_2(COOH)_2$, 2 капли пиперидина и 10 *мл* пиридина нагревают при 100° 2 часа, выливают в 150 *мл* воды и осаждают CH_3COOH, получают XI, выход 43%, т. пл. 250—251° (из сп.). Р-р 19 *г* $FeSO_4$ в 100 *мл* воды нагревают до кипения, насыщают NH_3, прибавляют р-р 0,011 моля XI в 20 *мл* конц. р-ра NH_3 и кипятят 10 мин. Горячий р-р фильтруют, концентрируют в вакууме и подкислением CH_3COOH выделяют XII, выход 92%, т. пл. 242—243° (разл., из воды). К р-ру NH_2OH (из 8,4 ммоля $NH_2OH \cdot HCl$ в 6 *мл* CH_3OH и 8,4 ммоля CH_3ONa в 3 *мл* CH_3OH) прибавляют 1,8 ммоля XII, кипятят ~12 час., упаривают и остаток промывают 5 *мл* 5%-ного р-ра $NaHCO_3$, получают X, выход 29%, т. пл. 291—292° (из воды). Р-р 2 *г* XIV, т. пл. 190—191° (из CH_3OH) в избытке 28%-ного NH_3 упаривают досуха, остаток выдерживают при 180—200° до превращения выделения NH_3, извлекают спиртом и получают 0,4 *г* XIII, т. пл. 275° (разл., из сп. и хлф.) А. Г.

9835. Некоторые новые 1,2,3-триазолы. Уили, Смит, Джонсон, Моффат (Some new 1,2,3-triazoles. Wiley Richard H., Smith N. R., Johnson David M., Moffat James), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3412—3413 (англ.)

Взаимодействием алкилазидов с соответствующими ацетиленовыми производными синтезированы: 1-метил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая к-та, т. пл. 179—180° (из воды); 1-бутил-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая к-та, т. пл. 136-136,5° (из воды); 1-бензил-4-формил-1,2,3-триазол (I), т. пл. 89—90° (из водн. сп.); 1-бензил-4,5-*бис*-(1-окси-1-метилэтил)-1,2,3-триазол, т. пл. 151—153° (из этилацетата). Конденсацией малоновой к-ты с соответствующими альдегидами получены: β-4-(1-метил-1,2,3-триазолил)-акриловая к-та, т. пл. 218—220° (из воды); β-4-(1-бензил-1,2,3-триазолил)-акриловая к-та, т. пл. 216—219 (из сп.). Обычными для альдегидов методами получены производные 4-формил-1,2,3-триазола (II) и I; оксим II, т. пл. 207—209° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон II, т. пл. 270—271° (из сп.-этилацетата); фенилгидразон II, т. пл. 160—162° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон I, т. пл. 228—230° (из сп.). Тиосемикарбазон II получить не удалось. Л. К.

9836. О взаимодействии β-хлорвинилкетонов с фенилазидом. Кочетков Н. К., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 7, 1366—1369

В результате конденсации фенилазида (I) с β-хлорвинилкетонами получены 1-фенил-4-ацилтриазолы, строение которых доказано окислением первого члена ряда 1-фенил-4-ацетилтриазола-(1,2,3) (II) $KMnO_4$ до 1-фенилтриазолкарбоновой-4 к-ты (III). Предполагают, что сначала I присоединяется по кратной связи β-хлорвинилкетона, а затем происходит отщепление HCl. Конденсация была проведена с метил-β-хлорвинилкетоном (IV), пропил-β-хлорвинилкетоном (V), изобутил-β-хлорвинилкетоном (VI) и хлорметил-β-хлорвинилкетоном (VII). В последнем случае получают 1-фенил-4-хлорацетилтриазол-(1,2,3) (VIII), при конденсации которого с тиомочевиной образуется 1-фенил-4-(2-аминотиазолил-4)-триазол-(1,2,3) (IX). Р-р 3,5 *г* I и 3 *г* IV в 10 *мл* C_6H_6 кипятят 10 час., получают II, выход 38%, т. пл. 108—109° (из водн. сп.); семикарбазон, т. пл. 222—223° (из сп.). Из 6,5 *г* V и 7 *г* I в 25 *мл* C_6H_6 аналогично получают 1-фенил-4-бутироилтриазол-(1,2,3), выход 29,2%, т. пл. 109—110°

(из сп.). Из 2 *г* VI и 4 *г* I аналогично получают 1-фенил-4-изовалероилтриазол-(1,2,3), т. пл. 90,5—91° (из сп.), выход 21%. Нагревают 0,3 *г* II с 20 *мл* 3%-ного NaOH до плавления II, добавляют насыщ. водн. р-р $KMnO_4$, затем вносят 0,3 *г* $KMnO_4$, нагревают при ~100° и кипятят до исчезновения окраски. Получают III, т. пл. 149—150° (из воды). Нагревают 5 *г* VII и 6 *г* I в 20 *мл* C_6H_6 6 час., получают VIII, выход 61%, т. пл. 154—155° (из бзл.). Нагревают 0,2 *г* VIII с 0,1 *г* тиомочевины 6 час. в 10 *мл* абс. спирта при ~100°, получают хлоргидрат IX, выход 96%, т. пл. 233—235° (разл. из абс. сп.). Основание IX, т. пл. 174—175° (из водн. сп.). Основание и хлоргидрат IX кристаллизуются с одной молекулой воды. Н. Ш.

9837. Химические свойства солей тетразолия. Раст (Chemical properties of the tetrazolium salts. Rust John B.), Trans. N. Y. Acad. Sci., 1955, **17**, № 5, 379—384 (англ.)

Описаны метод получения, хим. свойства и области применения солей тетразолия (I). Бесцветные I при действии восстановителей превращаются в окрашенные формазаны (II). I — фоточувствительные соединения; видимый свет (ВС) вызывает пожелтение I, коротковолновые УФ-лучи превращают I в II, которые также светочувствительны; под действием ВС II приобретают цвет от красного до желтого. УФ-лучи с большим периодом вызывают глубокие изменения I. Так, хлористый трифенилтетразолий в спирте после 14 час. облучения превращается в хлористый 2,3-(2,2′-бифенилен)-5-фенил-2-Н-тетразолий. Имеется два типа солей бистетразолия. Первый тип — два цикла тетразолия связаны в положении 5,5′, связующей группой может быть алкил или арил; второй тип (III) — два цикла тетразолия связаны в положении 3,3′. III более интересны как фоточувствительные в-ва. II получают взаимодействием гидразонов альдегидов с солями диазония (IV) в спирте, диоксане или пиридине при —5—0°. Т-ра 18—20° применяется, если IV устойчива или р-р разбавлен. Образующуюся в процессе р-ции к-ту нейтрализуют обычно пиридином или CH_3COONa. II превращают в I окислением в кислой среде $NaNO_2$, $(CH_3COO)_4Pb$, HNO_3, H_2O_2, HgO, MnO_2, алкилнитритами, гипохлоритами или другими подобными окислителями в среде изопропанола, *н*-пентанола или $CHCl_3$. Р-ция экзотермична, поэтому следует брать разб. р-ры. Низкий восстановительный потенциал I — 0,08 *в* позволяет использовать I в качестве восстановительного индикатора в биологич. системах и хим. исследованиях. Для сохранения неизмененным pH I применяют буферные р-ры. При восстановителях — сахарах или стероидах желательно pH 12, в биологич. системах pH 6. Наблюдалось спонтанное появление окраски I при pH 9—10. Фотохим. восстановление I в водн. р-рах пропорционально интенсивности и времени облучения. ВС с длиной волны более 3650 А малоэффективен. При Х-облучении появляется красный осадок. Л. Я.

9838. 2-алкоксиметил- и 2-арилоксиметил-5-(*n*-аминофенил)-тиазолы. Фридман С. Г., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 5, 970—975

Синтезированы 2-этоксиметил-(I), 2-*н*-бутоксиметил-(II), 2-феноксиметил-(III) и 2-*n*-хлорфеноксиметил-(IV)-5-*n*-аминофенилтиазолы восстановлением соответствующих 5 *n*-нитрофенил-2-алкокси-(арилокси)-метилтиазолов, из которых 2-алкоксипроизводные получены нитрованием 2-этоксиметил-(V) и 2-бутоксиметил-(VI)-5-фенилтиазолов, в свою очередь, синтезированных конденсацией хлорангидридов к-т с ω-аминоацетофеноном (VII) в присутствии пиридина (VIII) с последующей циклизацией действием P_2S_5. При получении 2-арилоксипроизводных, чтобы избежать образования нитроарилоксисоединений, нитрованию подвергают 2-хлорметил-5-фенилтиазол (IX) (синтезированный из 2-оксиметил-5-фенилтиазола (X), полученного дезалкилированием V и VI). Действием на 2-хлорметил-5-(*n*-нитрофенил)-тиазола (XI) фенолятов (см. РЖХим, 1955, 7494) получены 2-феноксиметил-(XII) и 2-*n*-хлорфеноксиметил-(XIII)-5-*n*-нитрофенилтиазолы. К взвеси 0,5 моля хлоргидрата VII в 400 *мл* $CHCl_3$ добавляют 1 моль VIII и при 30° медленно приливают 0,5 моля хлорангидрида этоксиуксусной к-ты, через 4 часа отфильтровывают не вступивший в р-цию хлоргидрат VII и из фильтрата выделяют ω-этоксиацетиламиноацетофенон (XIV), выход 53%, т. кип. 191—192°/5 *мм*, т. пл. 44° (из сп.). Аналогично получен ω-бутоксиацетиламиноацетофенон, выход 41%, т. кип. 208°/3 *мм*, а также следующие ω-арилоксиацетиламиноацетофеноны (указаны арил, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5, 60,98—98,8; *n*-BrC_6H_4 (XV), 44, 156—157; *n*-ClC_6H_4 (XVI), 46, 154—155; *o*-$CH_3OC_6H_4$, 40, 96—97; *n*-нитро-ω-этоксиацетиламиноацетофенон (XVII), —, 100—101, и *n*-нитро-ω-феноксиацетиламиноацетофенон (XVIII), 40, 154—155. К смеси 47,9 *г* XIV и 48 *г* P_2S_5 добавляют 150 *мл* сухого VIII, кипятят 45 мин., горячий р-р выливают в 500 *мл* кипящей воды, охлаждают, извлекают $CHCl_3$ и из экстракта выделяют V, выход 49%, т. кип. 153—155°/5 *мм*. Аналогично получены (приведены в-ва, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): VI, 50, 190—192/8, —; 2-феноксиметил-5-фенилтиазол (XIX), 50, —, 65, и *o*-метоксифеноксиметил-5-фенилтиазол 48, —, 90. XV и XVI при действии P_2S_5 дают вместо тиазолов соединения типа $C_6H_5CSCH_2 \cdot NHCSCH_2OC_6H_4X$ (где X=Br и Cl). Циклизацию XVII и XVIII осуществить не удалось, так как под действием P_2S_5 происходит их воспламенение. 25 *г* V или VI и 75 *мл* 75%-ной H_2SO_4 нагревают 30 мин. при 140—145°, выливают на лед, нейтрализуют 30%-ным р-ром NaOH, извлекают эфиром и получают X, выход 70%, т. кип. 205—208/12 *мм*, т. пл. 90° (из разб. сп.). При попытке омыления в тех же условиях XIX получен продукт его сульфирования с т. пл. > 300°. К р-ру 10 *г* X в 75 *мл* сухого $CHCl_3$ при слабом нагревании добавляют 7 *г* $SOCl_2$ в 15 *мл* $CHCl_3$ и через 2 часа получают хлоргидрат IX, выход 7,6 *г*, т. пл. 146°, гидролиз которого водой дает основание IX (при перегонке разлагается). Нитрование 11,6 *г* хлоргидрата IX в 75 *мл* H_2SO_4 смесью 20 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и 20 *мл* конц. H_2SO_4 при 0—2° дает XI, выход 75%, т. пл. 103° (из сп). Аналогично из 5 *г* V в 10 *мл* конц. H_2SO_4 действием 14 *мл* смеси HNO_3-H_2SO_4 (1 : 1) получен 2-этоксиметил-5-(*n*-нитрофенил)-тиазол (XX), выход 51%, т. пл. 65°, а из VI-2-бутоксиметил-5-(*n*-нитрофенил)-тиазол (XXI) (в чистом виде не выделен). К р-ру 0,015 моля XI в 75 *мл* сухого ацетона добавляют 0,02 моля фенола и 0,02 моля безводн. K_2CO_3, кипятят 20 час., отгоняют ацетон, остаток обрабатывают водой, фильтруют, промывают 10%-ным NaOH, водой и получают XII, выход 50%, т. пл. 153—154° (из лед. CH_3COOH). Аналогично получен XIII, выход 64%, т. пл. 158°. Восстановлением железными стружками водно-спирт. р-ров XX, XXI, XII и XIII в присутствии CH_3COOH получены I—IV; бензольное производное, т. пл. 140°. I, ацетильное производное, т. пл. 129°; II; хлоргидрат, т. пл. 185—186°; бензольное производное, т. пл. 140°; III, выход 70%, т. пл. 114—115°; хлоргидрат, т. пл. 216—217°; ацетильное производное, т. пл. 180°; IV, выход 65%, т. пл. 113—114°; хлоргидрат, т. пл. 200—201°; ацетильные производные, т. пл. 214°. В. В.

9839. Конденсация Манниха с участием соединений, содержащих ацилимидные группы. Бобмардьери, Тауринс (The Mannich condensation of compounds containing acidic imino groups. Bombardieri Caurino Cesar, Taurins

A l f r e d), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 5, 923—928 (англ.)

С целью изучения влияния карбонильных групп, а также нитрогруппы, на подвижность водорода иминогрупп пирролидона-2(**I**), тиазолидиндиона-2,4(**II**), гидантоина (**III**), 5,5-диметилгидантоина (**IV**), урацила (**V**), этилнитрамина (**VI**), и *н*-бутилнитрамина (**VII**) в конденсации с CH_2O и аминами синтезированы некоторые новые основания Манниха. Установлено, что $(CH_3)_2NH$ и $(C_2H_5)_2NH$ не реагируют в подобной конденсации с **VI** и **VII**. При конденсации **II** с CH_3NH_2 и CH_2O получен N-метил-N, N-*бис*-(2,4-тиазолидиндионметил-1)-амин (**VIII**). Р-цию проводили при взаимодействии эквимолекулярных (если не указано иначе) кол-в **I—VII**, 35%-ного CH_2O и морфолина (**IX**), пиперидина (**X**), $(CH_3)_2NH$ (**XI**) или CH_3NH_2 (**XII**). Получены следующие соединения (перечисляются название основания Манниха, исходные в-ва, т-ра р-ции, в °C, продолжительность р-ции в час., выход %, т. пл. °C, р-ритель для перекристаллизации):1-(морфолинометил)-пирролидон-2, **I**, CH_2O, **IX**, 100, 2, 37,8, 68,5—69,5, сп.; 1-(пиперидинометил)-пирролидон-2, **I**, CH_2O, **X**, 100, 1,5, 27,4, 47,5—49, сп.; 1-(диметиламинометил)-пирролидон-2. **I**. CH_2O, **XI**, 68, 1,5, 37,4, т. кип. 64—67°/1 *мм*,—; 3-(пиперидинометил)-тиазолидиндион-2,4, **II**, CH_2O, **X**, 0,—, 95,9 76—77, абс. сп.: 3-(морфолинометил)-тиазолидиндион-2,4, **II**, CH_2O, **IX**, 0,—, 99,9, 147; 3-(диметиламинометил)-тиазолидиндион-2,4, **II**, CH_2O, **XI**, 0,—, 71,5, 82, абс. сп.; **VIII**, **II**, CH_2O, **XII** (соотношение 2 : 2 : 1), 0,—,83, 144—145, абс. сп.; 1,3-ди-(морфолинометил)-гидантоин, **III**, CH_2O, **IX** (соотношение 1 : 2 : 2), 85, 0, 25, 22, 144—145,5, сп.; 1,3-ди-(морфолинометил)-5,5-диметилгидантоин, **IV**, CH_2O, **IX** (соотношение 1 : 2 : 2), 90, 0,5, 39,8, 134— 134,5, сп.; 1-(морфолинометил)-урацил, **V**, CH_2O, **IX**, 0,—, 56, 208—209°, сп.; N-(морфолинометил)-этилнитрамин, $\lambda_{макс}$ 232 *мμ*, ε 6603) **VI**, CH_2O, **IX**, 4, 12, 92, 86—87, бзн.; N-(пиперидинометил)-*н* бутилнитрамин, **VII**, CH_2O, **X**, 0,12, 35,7,—, (т. кип. 97—100°/1 *мм*),—; N-(морфолинометил)-*н*-бутилнитрамин ($\lambda_{макс}$ 234 *мμ*, ε 2931), **VII**, CH_2O, **IX**, 0,12, 97,6, 53—53,5 петр. эф.

Р. Г.

9840. Тиазолы. Сообщение XXV. Гриньяровская реакция 2-фенилазотиазолов. Б е й е р, К р ё г е р, Ц а н д е р (Über Thiazole, XXV. Mitteilung. Die Grignard-Reaktion der 2-Phenylazo-thiazole. B e y e r H a n s, K r ö g e r C a r l - F r i e d r i c h, Z a n d e r M a x i m i l i a n), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1233—1237 (нем.)

Изучены р-ции замещ. 2-фенилазотиазолов (**I**). 4-фенил-(**Ia**), 4,5-дифенил-(**Iб**) и 4,5-диметил-2-фенилазотиазолы (**Iв**) реагируют с C_6H_5MgBr уже при ~20°; при этом получаются осаждаемые петр. эфиром промежуточные в-ва (**II**), повидимому, образующиеся в результате 1,4-присоединения к системе —N=C—N=N—, из которых при гидролизе получены соответствующие замещ. N,N-дифенил-N′-(тиазолил-(2))-гидразины (**III**). Строение **III** доказано конденсацией 1,1-дифенилтиосемикарбазида (**IV**) соответственно с ω-бромацетофеноном (**V**), дезилхлоридом (**VI**) или 3-бромбутаноном-2 (**VII**). **IV** получен по Фишеру р-цией хлоргидрата асимметричного дифенилгидразина (**VIII**) с NH_4CNS в кипящем спирте. При гидролизе продукта р-ции 2-фенилазо-4-метилтиазола (1 *г*) с C_6H_5MgBr наблюдаются окисление и образование смолы; соответствующий N,N-дифенил-N′-(4-метилтиазолил-(2))-гидразин (**IIIг**) получен конденсацией **IV** с монохлорацетоном (**IX**). Попытка применить р-цию Гриньяра к 2,2′-азотиазолу (**X**) привела к образованию 4,4′,5,5′-тетраметил-(2,2′-азотиазола) (**XI**). Соответствующий дибромгидрат 4,4′,5,5′-тетраметил-(2,2-гидразотиазола) (**XII**) синтезирован взаимодействием амида гидразин-N,N′-*бис*-тиоугольной к-ты (**XIII**) и **VII**. 0,1 моля **VIII** и 0,2 моля NH_4CNS в 100 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа в токе N_2 и получают **IV**, выход 50%, т. пл. 210° (из сп.). К 0,015 моля C_6H_5MgBr в 30 *мл* эфира приливают р-р 0,01 моля **Ia** в 125 *мл* эфира, встряхивают смесь с насыщ. р-ром NH_4Cl и выделяют из эфирного слоя **IIIa** в виде основания, т. пл. 147° (из водн. ацетона), или хлоргидрата. 0,01 моля **IV** и 0,01 моля **V** в 25 *мл* абс. спирта встряхивают 15 мин. и отделяют бромгидрат **IIIa**, выход 90%. 1 *г* бромгидрата **IIIa** и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при 100° в токе N_2 и получают ацетильное производное **III**, т. пл. 156—157° (из CH_3COOH). К 7,5 *мл* р-ра **XIV** добавляют 7,5 *мл* эфира, постепенно приливают р-р 0,005 моля **Iб**, добавляют избыток петр. эфира, декантируют, встряхивают с р-ром NH_4Cl и из эфир. р-ра получают **IIIб**, т. пл. 155° (разл., из водн. ацетона). 0,01 моля **IV** и 0,01 моля **VI** в 25 *мл*. абс. спирта кипятят 10 мин. и получают **IIIб**, выход 40%. Аналогично из 0,01 моля **IV** и 0,01 моля **IX** в 25 *мл* абс. спирта получают хлоргидрат **IIIг**, выход 60%, основание, т. пл. 146° (разл.; из водн. ацетона), ацетильное производное. т. пл. 155° (из CH_3COOH). К 15 *мл* р-ра **XIV** добавляют 15 *мл* эфира и р-р 0,01 моля **Iв** в 100 *мл* эфира, встряхивают с р-ром NH_4Cl, из эфирного слоя выделяют **IIIв**, т. пл. 144—145° (разл.; из водн. ацетона). Из 0,01 моля **IV** и 0,01 моля **VII** в 25 *мл* абс. спирта получают бромгидрат **IIIв**, выход 40%. К кипящей суспензии 0,025 моля **XIII** в 50 *мл* спирта добавляют 0,055 моля **VII**, кипятят 20 мин. и получают дибромгидрат **XII**, выход 60%, не плавится до 300°; основание, т. пл. 152° (разл.); диацетильное производное, т. пл. 182° (из CH_3COOH). К р-ру 0,015 моля **XII** в 60 *мл* водн. ацетона (1 : 1) приливают 30 *мл* 1 *M* р-ра $FeCl_3$ в ацетоне, содерж. 10% HCl, и получают **XI**, т. пл. 192°. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1955, 55158. Д. В.

9841. Изучение тиазолидонов. Часть I. α-Нафтилимино-4-тиазолидон и продукты его конденсации. Д а с, Р о у т (Studies on thiazolidones: Part I. α-Naphthylimino-4-thiazolidone and its condensation products. D a s B h a s k a r, R o u t M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B — C**)**14**, № 1, B16 — B18 (англ.)

Синтезирован 2-α-нафтилимино-4-тиазолидон (**I**) из нафтилтиомочевины (**II**) и монохлоруксусной к-ты (**III**) в абс. спирте в присутствии CH_3COONa и проведены конденсации **I** с альдегидами, кетонами, хинонами и нитрозосоединениями. Строение **I** подтверждается а) кипячением с $Ba(OH)_2$ (положительная проба Андреаша (Ettisch, Tamchyna, Microchem., 1931, **10**, 92) на наличие S — CH_2— CO-группы); б) кипячением **I** с HCl (к-той), приводящим к гликолиду, строение которого подтверждается синтезом из α-нафтилтиоуретана и **III**. Продукты конденсации **I** с альдегидами и нитрозосоединениями дают окрашенные осадки с солями Ag, Hg, Cu. Арилиденпроизводные **I** рекомендуются в качестве реактива для колич. определения Ag. 6,1 *г* **II** и 3 *г* **III** кипятят с 3 *г* безводн. CH_3COONa в 25 *мл* абс. спирта 3—4 часа выливают в воду, получают **I**, выход 91%, т. пл. 184° (из сп.). 2,3 *г* **I**, 1 *г* C_6H_5CHO и 1,5 *г* безводн. CH_3COONa кипятят в 20—25 *мл* лед. CH_3COOH 3 часа, выливают в воду, оставляют на 12 час. и отфильтровывают 5-бензаль-2-α-нафтилимино-4-тиазолидон (**IV**), выход 75%, т. пл. 181°. 1 *г* **IV** добавляют к 1 *г* KOH в 8 *мл* 95%-ного спирта, отделяют K-соль, последнюю смешивают с 3 *г* CH_3J и кипятят 3—4 часа, охлаждают, отделяют водой неорганич. соли, выход N-метил-5-бензаль-α-нафтилимино-4-тиазолидона 90%, т. пл. 90° (из сп.). Смесь 1 *г* **I**, 0,7 *г* α-нитрозо-β-нафтола и 15—20 *мл* ацетангидрида кипятят 1 час, охлаждают, выливают в воду, через 24—48 час. фильтруют, раство-

ряют в горячем 20%-ном NaOH, осаждают HCl (к-той), выход 2-α-нафтилимино-5-*n*-оксифенилимино-4-тиазолидона 60%, т. пл. 190°. 1,69 *г* **I**, 1 *г* изатина и 15 *мл* ацетангидрида нагревают 1 час, охлаждают, выливают в воду, выход продукта конденсации 75%, т. пл. 215°. Получены также продукты конденсации **I** со следующими в-вами (в скобках по порядку указаны выход в %, т. пл. продукта конденсации в °С, т. пл. его N-метильного производного): *м*-нитробензальдегидом 70, 196, 160), *о*-нитробензальдегидом (60, 164, 125), *n*-нитробензальдегидом (80, 195, 190 (разл.)), *n*-диметиламинобензальдегидом (60, 180 (разл.), 115 (разл.)), *n*-оксибензальдегидом (90, 120, 180 (разл.)), коричным альдегидом (90, 160, 175), анисовым альдегидом (74, 206, 115), салициловым альдегидом (82, 155 (разл.), 300 (разл.)), ванилином (80, 205, 125), фурфуролом (90, 210 (разл.). 203 (разл.)), бензилом (смолистое в-во), кетоном Михлера (60, 110 (разл.), —), ализарином (72, 80, —,), антрахиноном (70, 135, —), бензохиноном (смолистое в-во), *n*-нитрозодиметиланилином (30, 180 —,). Для определения Ag к 10 *мл* р-ра $AgNO_3$, содержащего 0,0266 *г* $AgNO_3$, добавляют 50 *мл* ацетатного буфера (pH 3,4), затем по каплям при перемешивании — избыток 1%-ного спирт. р-ра 5-*м*-нитробензаль-2-α-нафтилимино-4-тиазолидона, нагревают на водяной бане, оставляют на 12 час., фильтруют через стеклянный фильтр, моют горячей водой, 25%-ным спиртом, эфиром, сушат до постоянного веса при 120° и взвешивают. Содержание Ag в комплексе определяют также 15—20-минутным прокаливанием при красном калении. Я. К.

9842. Действие аммиака на 4-алкилиден-2-тиотиазолидоны-5. Дойл, Холланд, Нейлер (The action of ammonia on 4-alkylidene-2-thiothiazolid-5-ones. Doyle F. P., Holland D. O., Nayler J. H. C.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2265—2273 (англ.)

При действии NH_3 на 4-алкилиден-2-тиотиазолидоны-5 (**I**) наряду с 5-замещ амидами 2-тиотиазолидинкарбоновых-4 к-т (**II**) (Cook и др., J. Chem. Soc., 1950, 1892) образуются 5-замещ. тетрагидро-2-тиоглиоксалинтиокарбоновые-4 к-ты (**III**). Последние, в зависимости от строения замещающих групп, могут являться главными продуктами реакции. Строение их установлено химическим путем и сравнением спектральных данных.

а $R = R' = CH_3$; б $R = H$, $R' = CH_3$; в $R = CH_3$; $R' = C_2H_5$; г $R = H$, $R' =$ *изо*-C_3H_7; д $R + R' = (CH_2)_4$; е $R + R' = (CH_2)_5$.

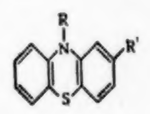
20 *г* **Iа** и 130 *мл* р-ра NH_3 (*d* 0,88) нагревают 30—60 мин. при ~100°, охлаждают и сильно подкисляют HCl (к-той). Осадок обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, получают **IIа**, выход 1%, т. пл. 178—179° (из воды). Из фильтрата подкислением выделяют **IIIа**, выход 56%, т. пл. 151° (из сп.). При встряхивании (90 мин.) р-ра 4 *г* **IIIа** в 30 *мл* н. KOH с 2,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ получают метиловый эфир **IIIа**, выход 71%, т. пл. 206° (из воды), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 244 *мμ* (ε 18000). Аналогично из **Iб** (из водн. р-ра извлекают этилацетатом) получают **IIб**, выход 17%, т. пл. 179—181° (из сп.), и следы **IIIб**; из **Iв** получают **IIв**, выход 1%, т. пл. 195—196° (из воды), и **IIIв**, выход 56% (смесь изомеров); из **Iг** получают **IIг**, выход 55%, т. пл. 156—157° (из воды), и **IIIг**, выход 1%, т. пл. 176—177° (из сп.); из **Iд** получают **IIд**, выход 70%, т. пл. 168—169° (из этилацетата), и **IIIд**, выход 13%, т. пл. > 180° (нерезко, из сп.); из **Iе** получают **IIе**, выход 28%, т. пл. 211—212° (из сп.), и **IIIе**, выход 67%, т. пл. > 210° (нерезко, из сп.); метиловый эфир, выход 66%, т. пл. 217° (разл.; из сп.). 20 *г* **Iа** в 200 *мл* CH_3OH насыщают NH_3 и после выдержки 48 час. при ~20° упаривают в вакууме и обрабатывают (см. выше). Выход **IIа** 1%, **IIIа** 69%; при аналогичной обработке **Iв** выход **IIв** 3%, **IIIв** 38% (смесь изомеров). УФ-спектры: для **IIIа**, **IIIг**, **IIIд**, **IIIе** $\lambda_{макс}$ (в сп.) 244 *мμ* (ε 17350); тиомочевины, $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* (ε 12780); тетрагидро-2-тиоглиоксалин, $\lambda_{макс}$ 241 *мμ* (ε 16500); тиогидантоиновая к-та, $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* (ε 13710). 2 *г* **IIIа** и 20 *мл* 5 н. HCl кипятят 90 мин. и охлаждают до 0°, получают тетрагидро-5,5-диметил-2-тиоглиоксалинкарбоновую-4 к-ту (**IV**), выход 68%, т. пл. 185—186° (из воды, моногидрат), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 242,5 *мμ* (ε 16600). 13 *г* **IIIа** и 130 *мл* абс. спирта насыщают при 0° HCl и выдерживают при ~20° 24 часа, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, получают этиловый эфир **IV** (**V**), выход 82%, т. пл. 102—104° (из бзл.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 242,5 *мμ* (ε 18450). Аналогично получают метиловый эфир **IV**, выход 71%, т. пл. 173—174° (из этилацетата). Р-р 2 *г* моногидрата **IV** в 50 *мл* воды кипятят 4 часа со скелетным Ni, фильтруют, упаривают в вакууме. Из остатка спиртом извлекают дигидро-5,5-диметилглиоксалинкарбоновую-4 к-ту (**VI**), выход 0,81 *г*, т. пл. 191—192° (разл.; из водн. сп., моногидрат). 3 *г* **V** в 30 *мл* спирта кипятят 4 часа со скелетным Ni, после обычной обработки выделяют пикрат этилового эфира **VI**, выход 3,02 *г*, т. пл. 207° (из сп.) 2 *г* **V**, 3 *г* $ClCH_2COOH$ и 15 *мл* воды кипятят 2 часа, нейтрализуют $NaHCO_3$, упаривают в вакууме, из остатка этилацетатом извлекают этиловый эфир тетрагидро-5,5-диметил-2-оксоглиоксалинкарбоновой-4 к-ты, выход 0,19 *г*, т. пл. 157—158° (из этилацетата). 3 *г* **V** в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 16 час., упаривают в вакууме и промывают водой. Из остатка 50 *мл* петр. эфира при кипении извлекают диацетильное производное, выход 2,58 *г*, т. пл. 62—63° (из бзн.); остается моноацетильное производное, выход 0,69 *г*, т. пл. 213—214° (из сп.). 30,3 *г* **V**, 150 *мл* сухого ацетона, 20,7 *г* K_2CO_3 и 10,5 *мл* CH_3J кипятят 4 часа, фильтруют, упаривают в вакууме, остаток обрабатывают бензином. Получают этиловый эфир дигидро-5,5-диметил-2-метилтиоглиоксалинкарбоновой-4 к-ты (**VII**-к-та), выход 90%, т. кип. 91°/0,2 *мм*, т. пл. 75—77° (из бзн.). 3,7 *г* этилового эфира **VII** в 18 *мл* спирта + 18 *мл* 5 н. NaOH выдерживают 24 часа при ~20°, подкисляют HCl (к-той) и упаривают в вакууме. Из остатка горячим спиртом извлекают хлоргидрат **VII**, выход 2,71 *г*, т. пл. 183—185° (разл., из сп. этилацетата). 15 *г* 2-тиогидантоина ($\lambda_{макс}$ 220, 264 *мμ*; ε 10 000, 18 050), 40 *мл* ацетона и 40 *мл* пиперидина кипятят 1 час, выливают в 700 *мл* воды и подкисляют, получают 5-изопропилиден-2-тиогидантоин (**VIII**), выход 17,9 *г*, т. пл. 261° (разл; из сп.); $\lambda_{макс}$ (в сп.) 238, 269,5, 327 *мμ* (ε 5320, 6530, 28 300). 4 *г* **VIII** в 40 *мл* 10%-ного р-ра NaOH кипятят 30 мин., подкисляют и после обычной обработки получают тиогидантоиновую к-ту, выход 2 *г*, т. пл. 172—173° (разл.; из воды). 3 *г* **VIII** и 20 *мл* 20%-ного р-ра $ClCH_2COOH$ кипятят 45 мин., получают 5-изопропилиденгидантоин (**IX**), выход 2,36 *г*, т. пл. 274° (разл.; из сп.). 2,1 *г* **IX** гидрируют (760 *мм*, ~20°) над скелетным Ni в разб. NaOH (pH 10) 40 час., фильтрат, подкисляют и упаривают в вакууме, получают 5-изопропилгидантоин, т. пл. 145—146°. 3,25 *г* диметилпировиноградной к-ты и 2,13 *г* тиомочевины нагревают 3 часа при 120°/60 *мм* и затем 2 часа при 140°, обрабатывают 30 *мл* ацетона, получают 0,62 *г* **IX**. Ацетоновый р-р упаривают, остаток обрабатывают $CHCl_3$ и фильтрат упаривают и обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, получают 0,60 *г* в-ва с т. пл. 128—130° (из бзл.).

Из фильтрата подкислением выделяют 0,38 *г* в-ва с т. пл. 158—160° (разл.; из сп.). Р-р 1 *г* **IIIа** в 10 *мл* CH_3COOH кипятят 30 мин., разбавляют водой, получают **Iа**, выход 33%. Аналогично из **IIIе** получают **Iе**, выход 28%; из **IIIв** получают **Iв** и из **IIIд** получают **Iд**. Р-р 12 *г* **IIIа** в 80 *мл* CH_3COOH + 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., получают 1,97 *г* в-ва (X) с т. пл. 340° (разл.; из $(CH_3)_2NCHO$ осаждено сп.). Фильтрат разбавляют водой (1 : 1), через 3 дня получают ацетильное производное **IIIа**, выход 1,58 *г*, т. пл. 183° (из этилацетата). **X** кипятят 2 часа с 48%-ной HBr, получают **IV**, выход 55%. 0,4 *г* **IIв** и 20 *мл* 5 н. HCl кипятят 7 час., после обычной обработки получают 5-этил-5-метил-2-тиотиазолидинкарбоновой-4 к-ты, соль с фенэтиламином (0,37 *г*), т. пл. 182—183° (разл.). Аналогично из **IIд** получают 5,5-тетраметилен-2-тиотиазолидинкарбоновую-4 к-ту, т. пл. 167—168°. Аналогично из **IIе** получают 5,5-пентаметилен-2-тиотиазолидинкарбоновую-4 к-ту, выход 92%, т. пл. 202—204° (из воды). Смесь изомеров **IIIв** кристаллизуют из CH_2Cl_2, получают β-изомер, т. пл. 155—156° (разл.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 244 *mμ* (ε 17 350). Р-р смеси изомеров **IIIв** (из 6 *г* **Iв**) в 15 *мл* спирта + 30 *мл* 10%-ного р-ра NaOH выдерживают 24 часа и подкислением выделяют α-изомер **IIIв**, выход 4,58 *г*, т. пл. 138° (из сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 244 *mμ* (ε 17 350); соль с фенэтиламином, т. пл. 163—164° (разл.; из воды); метиловый эфир, т. пл. 145—147° (из этилацетата). 1 *г* α-изомера **IIIв** в 25 *мл* CH_3OH насыщают HCl при 0°, через 24 часа упаривают в вакууме, промывают р-ром $NaHCO_3$ и получают α-изомер метилового эфира тетрагидро-5-этил-5-метил-2-тиоглиоксалинкарбоновой-4 к-ты (**XI** — к-та), выход 0,5 *г*, т. пл. 146—148° (из воды). Аналогично получают α-изомер этилового эфира **XI** (**XII**), выход 81%, т. пл. 111—112° (из этилацетата). 10,45 *г* смеси изомеров **IIIв** обрабатывают аналогично HCl в спирте, получают β-изомер этилового эфира **XI** (**XIII**), выход 4,61 *г*, т. пл. 111—112° (из этилацетата). 1,45 *г* **XII**, 7 *мл* спирта и 7 *мл* 5 н. NaOH выдерживают 48 час., упаривают в вакууме, подкисляют, получают α-изомер **XI**, выход 0,67 *г*, т. пл. 197—198° (из воды). Аналогично из **XIII** получают β-изомер **XI**, т. пл. 193—195° (из воды, полугидрат). 2 *г* 2-тиогидантоина, 8 *мл* циклопентанона и 8 *мл* пиперидина кипятят 90 мин.; охлаждают, выливают в разб. HCl, получают 5-циклопентилиден-2-тиогидантоин, выход 2,3 *г*, т. пл. 319° (разл.; из 2-метоксиэтанола). А. Г.

9843. Исследования в ряду фентиазина. Сообщение I. Ацилирование 10-ацетилфентиазина по Фриделю — Крафтсу. К о к и л ь, К а з а д в а л л ь (Recherches dans la série de la phénothiazine. 1-er mémoire: Acylation de l acétyl-10 phénothiazine par réaction de Friedel et Crafts. C a u q u i l G e r m a i n e, m-lle, C a s a d e v a l l A n d r é), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 768—783 (франц.)

Показано, что, описанный ранее, продукт конденсации 10-ацетилфентиазина (I) с $(CH_3CO)_2O$ по Фриделю — Крафтсу (см. Baltzley Harfenist, Webb, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2673) имеет строение 2,10-диацетилфентиазина (II). Обычными способами **II** превращен через 2-ацетилфентиазин (**III**) в 2-ацетил-10-метилфентиазин (**IV**), окисленный сплавлением с KOH в 10-метилфентиазинкарбоновую-2 к-ту (**V**), метиловый эфир которой (**VI**) через гидразид (**VII**) и его бензолсульфокислое производное (**VIII**) превращен в 2-формил-10-метилфентиазин (**IX**), восстановленный в 2,10-диметилфентиазин (X); строение **X** установлено встречным синтезом N-метилированием 2-метилфентиазина (**XI**), полученного (вместе с 4-метилфентиазином (**XII**)) конденсацией ацетил-*м*-толуидина (**XIII**) с C_6H_5Br в присутствии порошка Cu и последующей р-цией полученного 3-метилдифениламина (**XIV**) с S в присутствии J_2. Установлено, что к-та, полученная карбонизацией Li-производного 10-этилфентиазина (см. Gilman, Shirley, Van Ess, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 625) имеет строение 10-этилфентиазинкарбоновой-4 к-ты. В поисках путей доказательства строения **II** синтезированы: 1) β-2′-(10-метилфентиазил)-масляная к-та (**XV**) конденсацией **IV** с $BrCH_2COOC_2H_5$ (**XVI**) по Реформатскому и гидрированием β-2′-(10-метил-фентиазил)-кротоновой к-ты

I R = $COCH_3$, R′ = H; **II** R = R′ = $COCH_3$; **III** R = H, R′ = $COCH_3$; **IV** R = CH_3, R′ = $COCH_3$; **V** R = CH_3, R′ = COOH; **VI** R = CH_3, R′ = $COOCH_3$; **VII** R = CH_3, R′ = $CONHNH_2$; **VIII** R = CH_3, R′ = $CONHNHSO_2C_6H_5$; **IX** R = CH_3, R′ = CHO; **X** R = R′ = CH_3; **XI** R = H, R′ = CH_3; **XV** R = CH_3, R′ = $CH(CH_3)CH_2COOH$; **XVII** R = CH_3, R′ = $C(CH_3) = CHCOOH$



(**XVII**) амальгамой Na, выход **XV** колич., т. пл. 140° (из сп.); метиловый эфир, т. кип. 265—267°/8 *мм*; гидразид, т. пл. 145° (из ацетона-петр. эф.). Попытки циклизации **XV** в присутствии $SnCl_2$ или $AlCl_3$ оказались безуспешными. 2) Гексагидро-(**XVIII**) и 10-метилгексагидро-(**XIX**)-фентиазины, получены восстановлением 2,2′-динитродифенилдисульфида (**XX**) в 2-аминотиофенол (**XXI**), взаимодействием K-соли **XXI** с окисью циклогексана (**XXII**), приводящим к **XVIII** и метилированием его в **XIX**. **XVIII** и **XIX** нагреванием с S в токе N_2 дегидрированы в фентиазин (т. пл. 181°). 3) Нитрованием 4-бромэтилбензола (**XXIII**) получен 3-нитро-4-бромэтилбензол (**XXIV**). Нитрованием *n*-бромацетофенона (**XXV**) синтезирован 3-нитро-4-бромацетофенон (**XXVI**), нагреванием с S превращенный в 2,2′-динитро-4,4′-диацетиндифенилдисульфид (**XXVII**). Аналогично из *n*-дибромбензола (**XXVIII**) получен 2,5-дибромнитробензол (**XXIX**) и 2,2′-динитро-4,4′-дибромдифенилдисульфид (**XXX**), восстановленный в 2-амино-4-бромтиофенол (**XXI**), из которого р-цией с **XXII** синтезирован 2-бромгексагидрофентиазин (**XXXII**), метилированный $(CH_3)_2SO_4$ в 2-бром-10-метилпроизводное (**XXXIII**). 4) Окислением **IV** в диоксановом р-ре при 20° р-ром NaOCl получен 2-ацетил-5-диоксо-10-метилфентиазин, выход 69,4%, т. кип. 285—287°/4 *мм*, т. пл. 154° (из бзл.-петр. эф.); оксим, т. пл. 215°; окислением **IV** NaOCl при 60—70° получены **V** и 5-диоксо-10-метилфентиазинкарбоновая-2 к-та (**XXXIV**), т. пл. 269° (из сп.-этилацетата), превращенные в метиловые эфиры **VI** и (**XXXV**). Попытки N-метилирования и восстановления Zn и HCl или Zn и CH_3COOH **VI** и **XXXV** не увенчались успехом. Аналогично получены 10-этил- и 5-диоксо-10-этилфентиазинкарбоновые-2 к-ты, т. пл. соответственно 184—185° (из бзл.-петр. эф.), метиловый эфир, т. пл. 85° (из ацетона-сп.), и 242° (из ацетона-сп.), метиловый эфир, т. пл. 172° (из ацетона-сп.); гидразид, т. пл. 245° (из сп.); гидразон, т. пл. 230° (из ацетона-сп.). К 0,4 моля **I** и 1,6 моля $AlCl_3$ в 1,5 *л* CS_2 добавляют при 20° 0,44 моля $(CH_3CO)_2O$, кипятят 7 час., разлагают льдом и HCl и извлекают эфиром **II**, выход 94,5%, т. пл. 106° (из ацетона-сп.). Омылением **II** спирт. KOH получают **III**, выход 81%, т. пл. 193° (из этилацетата); оксим, т. пл. 243° (из сп.). Смесь 30 *г* **III**, 12 *мл* CH_3J и 60 *мл* CH_3OH нагревают 12 час. при 110—120° и получают **IV**, выход 91%, т. кип. 228°/4 *мм*, 215—217°/1 *мм*, т. пл. 70° (из ацетона-сп.); оксим, т. пл. 181°. Аналогично из **III** и C_2H_5Br получают 2-ацетил-10-этилфентиазин, выход 46%, т. кип. 242°/6 *мм*, т. пл. 94° (из ацетона-сп.); оксим, т. пл. 118° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 208—209° (из сп.). Смесь 0,105 моля **IV** и 15 *г* KOH нагревают 15 мин. при 300°, извлекают

кипящей водой К-соль V (или 7 г IV постепенно добавляют при 180—200° к расплаву 4,5 г KOH, 4,5 г NaOH и 1,5 мл воды) и подкислением получают V, т. пл. 262° (из этилацетата); VI, т. пл. 94° (из ацетона-сп.). Суспензию 4,2 г VI в 4 мл абс. спирта кипятят 4 часа с 2 мл 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и получают VII, выход 100%, т. пл. 229° (из ацетона-сп.). К суспензии 4,5 г VII в 18 мл пиридина добавляют при 0° 3,6 мл $C_6H_5SO_2Cl$, размешивают 3 часа и получают VIII, выход 8 г, т. пл. 205° (из сп.). К кипящему р-ру 5,9 г VIII в 80 мл гликоля добавляют 5 г Na_2CO_3, разбавляют кипящей водой и извлекают IX смесью эфир-C_6H_6, выход 2 г, т. кип. 220°/3 мм; семикарбазон, т. пл. 240° (из сп.). 1,5 г IX кипятят 1,5 часа с 1,14 г KOH, 0,8 мл 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 8 мл гликоля, отгоняют воду до т-ры паров 195—200°, кипятят 1 час, разбавляют водой и получают X, выход 1,3 г, т. пл. 108°. Смесь 0,933 моля XIII, 1 моля C_6H_5Br, 87,5 г K_2CO_3 и 8,75 г Cu-порошка кипятят 25 час., разбавляют 3 л воды, извлекают эфиром, омыляют 60 г KOH в 400 мл спирта и получают XIV, выход 67,3%, т. кип. 183—185°/20 мм, т. пл. 30° (из сп.). Смесь 0,628 моля XIV, 41 г S и 1,5 г J_2 нагревают 30—35 мин. при 180° до прекращения выделения H_2S, извлекают C_6H_6 и кристаллизацией выделяют XI, выход 96 г, т. кип. 202/3 мм, т. пл. 186° (из сп.), и XII, выход 21,3 г, т. пл. 134° (из CH_3OH). 0,08 моля XI и 8 мл CH_3J в 40 мл CH_3OH нагревают 12 час. при 110—112° и получают X, выход 85,6%, т. кип. 190°/3 мм. Аналогично из XII получают 4,10-диметилфентиазин, выход 92%, т. кип. 188°/3 мм, т. пл. 99—100°. Смесь 0,039 моля IV, 50 мл гликоля, 5,4 мл 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 8,4 г KOH кипятят 30 мин., отгоняют воду, нагревают 3 часа при 190°, разбавляют водой и извлекают эфиром 2-этил-10-метилфентиазин, выход 88,3%, т. кип. 185°/1 мм, т. пл. 72° (из ацетона-сп.). 10 г Zn (или Mg) заливают по частям р-ром 0,153 моля IV и 0,155 моля XVI в 250 мл C_6H_6, кипятят 2 часа, разлагают ледяной 30%-ной H_2SO_4, извлекают смесью эфир-C_6H_6, перегоняют в вакууме, кипятят 2 часа с 10 г KOH в 200 мл спирта, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в воде, подкисляют и получают XVII, выход 48,5% (с Mg выход 71%), т. пл. 229° (из этилацетата); метиловый эфир, т. пл. 93—94°. 0,0617 моля XX (получен из *о*-хлорнитробензола и Na_2S_2) в 100 мл спирта восстанавливают при $<70°$ 26 г Sn и 90 мл HCl, упаривают р-р до 1/3, приливают конц. HCl и получают хлоргидрат XXI, т. пл. 217°; основание XXI, т. пл. 198—201°. К р-ру К-соли XXI (из 0,0336 моля XXI и 1,9 г KOH) в спирте добавляют 0,0336 моля XXII, кипятят 30 мин., разбавляют водой и извлекают эфиром XVIII, выход 100%, т. пл. 81° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 124° (из сп.); метилированием XVIII $(CH_3)_2SO_4$ получают XIX, выход 34%, т. кип. 175°/1 мм. К 0,611 моля XXIII постепенно добавляют при 15° 300 г охлажд. HNO_3 (*d* 1,5) и через 30 мин. извлекают эфиром XXIV, выход 67%, т. кип. 109—110° мм. К 100 мл охлажд. H_2SO_4 добавляют 24 г XXV, постепенно приливают смесь 6 мл HNO_3 (*d* 1,5) и 20 мл конц. H_2SO_4, оставляют на 2—3 часа в охлаждающей смеси, добавляют лед и получают XXVI, выход 12 г, т. пл. 116—117° (из CH_3OH). К нагретому р-ру 0,0526 моля XXVI в 20 мл спирта приливают р-р 1,3 г S в 0,039 моля Na_2S в 40 мл спирта, кипятят 1,5—2 часа и получают XXVII, выход 2 г, т. пл. 199—200° (из сп.). 0,455 моля XXVIII растворяют в течение 1 часа в 140 мл нагретой HNO_3 (*d* 1,5), выливают на лед и получают XXIX, выход 95 г, т. пл. 84° (из ацетона-сп.), из которого получают (см. ссылку выше) XXX, т. пл. 176° (из ацетона-сп.). 0,104 моля XXX, 250 мл спирта, 63 г Sn и 240 мл конц. HCl нагревают при 70° до растворения XXX, р-р упаривают до 1/3 объема, добавляют конц. HCl и получают хлоргидрат XXXI, выход 55%, т. пл. 219° (из сп.-эф.). К 0,054 моля хлоргидрата XXXI в 100 мл спирта добавляют 0,109 моля KOH затем 0,054 моля XXII, смесь кипятят 30 мин., разбавляют водой и получают XXXII, выход 100%, т. пл. 101—102° (из водн. сп.); хлоргидрат, т. пл. 148—149° (из сп.); XXXIII, т. кип. 195—200°/2 мм. К 0,05 моля NaOCl в 300 мл воды добавляют при 60—70° 0,098 моля IV, нагревают 4 часа и получают смесь V и XXXIV, 25,5 г которой извлекают смесью 0,9 л CH_3OH, и 45 мл конц. H_2SO_4, отгоняют 2/3 CH_3OH, остаток нейтрализуют Na_2CO_3 и извлекают C_6H_6 смесь VI и XXXV; кристаллизацией из C_6H_6-петр. эфира отделяют XXXV, т. пл. 158°; гидразид, т. пл. 260° (из сп.); гидразон, т. пл. 248° (из ацетона-сп.). Д. В.

9844. **Тиадиазолы. Часть II. 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол и его 5-алкильные гомологи.** Курцер (Thiadiazoles. Part II. 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole and its 5-alkyl homologues. Kurzer Frederick), J. Chem. Soc., 1955, July, 2288—2295 (англ.)

Описан синтез 5-алкиламино-3-амино-1,2,4-тиадиазолов окислительной циклизацией N-алкил-N'-амидинотиомочевины при действии H_2O_2. Изучены некоторые свойства полученного (см. часть I, РЖХим, 1955, 45947) 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола (I), связанные с предполагаемым строением. Р-р 0,1 моля амидинотиомочевины (II) (т. пл. пикрата 208—209° (разл.; из водн. сп.)) в 50 мл 2 н. HCl обрабатывают при 20° 0,3 моля 30%-ной H_2O_2 (3 порции через 3 мин.), выдерживают при 35° 30 мин., прибавляют 0,125 моля моногидрата *п*-толуолсульфокислоты (III), быстро охлаждают до 0°, получают *п*-толуолсульфонат I (Ia), выход 73—80%, т. пл. 236—238° (разл.), пикрат, т. пл. 230—232° (разл.; из водн. сп.). В р-р 5 ммолей Ia в 10 мл воды при 65° пропускают 20 мин. SO_2 и затем прибавляют 5 ммолей III, охлаждают до 0°, получают *п*-толуолсульфонат II, выход 91%, т. пл. 177—178° (разл.; из сп.). Р-р 0,01 моля Ia в 7 мл 12%-ного р-ра NaOH кипятят 3 мин., подкисляют HCl (к-той), горячий р-р очищают углем, прибавляют 5 ммолей III, получают *п*-толуолсульфонат амидиномочевины (IV), выход 72%, т. пл. 238—240° (из 90%-ного сп.). 0,015 моля Ia, 15 мл 1 н. HCl (к-ты) и 5 мл 30%-ной H_2O_2 нагревают до 50° (разогревание), выдерживают при 60—65° 20—30 мин. и затем при 0° ~12 час., получают IV, выход 52—61%. Р-р 0,01 моля Ia в 15 мл сухого пиридина обрабатывают 0,06 моля $(CH_3CO)_2O$, нагревают при ~100° 30 мин., выливают в 150 мл 1 н. HCl (к-ты), получают 3,5-диацетамидо-1,2,4-тиадиазол (V), выход 88—95%, т. пл. 314—316° (разл.; из лед. CH_3COOH). Так же получают 3,5-дипропионамидо-1,2,4-тиадиазол (VI), выход 85%, т. пл. 292—293° (разл.; из сп.). Аналогично получают 3,5-дибензамидо-1,2,4-тиадиазол (VII) (бензоилируют C_6H_5COCl, 2,2 моля на 1 моль), выход 80%, т. пл. 263—265° (из сп.); при действии избытка (8 молей на 1 моль) C_6H_5COCl получают трибензоильное производное (VIII), выход 85—90%, т. пл. 219—221° (из сп.). Р-р 0,03 моля Ia в 30 мл пиридина + 0,033 моля *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ нагревают 30 мин. при ~100°, охлаждают до 0°, прибавляют 120 мл 1 н. HCl (к-ты), получают 5-амино-3-*п*-толуолсульфонамидо-1,2,4-тиадиазол (IX), выход 85%, т. пл. 231—233° (разл., из сп.-ацетона осажден бзн.). Аналогично получают 5-амино-3-*м*-нитробензолсульфонамидо-1,2,4-тиадиазол, выход 62%, т. пл. 274—276° (разл., из нитробензола, р-ритель из сольвата удален при 210—230°). При восстановлении IX Zn-фольгой в водно-спирт. HCl получают N-(*п*-толуолсульфонамидино)-тиомочевину (X), выход 82%, т. пл. 201—202° (разл., из сп.). Смесь тиоцианата гуанидина и метилизотиоцианата (по 0,15 моля) в р-ре C_2H_5ONa (из 90 мл спирта и

0,15 *г-атома* Na) кипятят 1 час, быстро упаривают до половины объема в вакууме, прибавляют 25 *мл* горячей воды, к фильтрату прибавляют 0,2 моля **III** и оставляют при 0°, получают *n*-толуолсульфонат N-амидино-N'-метилтиомочевины (**XI**), выход 55—65%, т. пл. 160—162° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 224—226° (разл.; из водн. сп.). Аналогично получают *n*-толуолсульфонат N-амидино-N'-этилтиомочевины (**XII**), выход 45—55%, т. пл. 139—141 (разл., из сп.); пикрат, т. пл. 223—225° (разл., из водн. сп.), и *n*-толуолсульфонат N-амидино-N'-*н*-пропилтиомочевины (**XIII**), выход 45%, т. пл. 137—139° (разл.); пикрат, т. пл. 218—219° (разл.; из водн. сп.). Р-р 0,02 моля **XI** в 35 *мл* кипящего спирта обрабатывают 34,5 *мл* 6%-ной H_2O_2, р-р быстро упаривают в вакууме до 1/2 объема и обрабатывают 0,01 моля **III**, охлаждают до 0°, получают *n*-толуолсульфонат 3-амино-5-метиламино-1,2,4-тиадиазола (**XIV**— основание), выход 62%, т. пл. 177—179° (разл.; из сп.). Из фильтрата получают *n*-толуолсульфонат гуанидина, выход 8—13%, т. пл. 225—228° (из сп.). Из *n*-толуолсульфоната **XIV** р-ром NaOH выделяют **XIV**, выход 75%, т. пл. 158—159° (из сп.-бзн.); пикрат, т. пл. 227—228° (разл.; из сп.-ацетона). Аналогично из **XII** получают 3-амино-5-этиламино-1,2,4-тиадиазол (**XV**), выход 75%—80, т. пл. 177—179° (из сп.); пикрат, т. пл. 169—171° (из сп.-бзн.); *n*-толуолсульфонат, т. пл. 140—142° (разл.; из сп.-бзн.). 0,015 моля **XIII** в 30 *мл* кипящего спирта обрабатывают 0,045 моля 6%-ной H_2O_2 15 мин., быстро упаривают в вакууме до объема 30 *мл* при 0—5°, прибавляют 0,03 моля 20%-ного р-ра NaOH, р-р упаривают при ~20° до 15—20 *мл*, получают 3-амино-5-*н*-пропиламино-1,2,4-тиадиазол (**XVI**), выход 52%, т. пл. 146—148° (из воды); *n*-толуолсульфонат, т. пл. 110—112° (разл.; из сп.-бзн.); пикрат, т. пл. 171—173° (разл.; из водн. сп.). 5 ммолей *n*-толуолсульфоната **XIV** в 6 *мл* пиридина + 0,06 моля $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при ~100°, разбавляют 40 *мл* воды, подкисляют 10 *мл* конц. HCl, концентрируют при ~20°, получают 3-ацетамидо-5-метиламино-1,2,4-тиадиазол (**XVII**), выход 84%, т. пл. 248—251° (разл., из водн. сп.). Аналогично, действуя C_6H_5COCl (1 моль на моль), получают 3-бензамидо-5-метиламино-1,2,4-тиадиазол (**XVIII**), выход 40%, т. пл. 201—203° (из сп.). В тех же условиях, применяя 3 моля на 1 моль C_6H_5COCl, получают 2,4-дибензоил-3-бензоилимино-5-метилимино-1,2,4-тиадиазолидин (**XIX**), выход 28%, т. пл. 199—200° (из сп.-бзл.), и из маточного р-ра дибензоильное производное (**XX**), выход 50%, т. пл. 182—185° (из сп.-бзн.). При применении 8 молей на 1 моль C_6H_5COCl выход **XIX** 85%. Аналогично синтезу **IX** из *n*-толуолсульфоната **XIV** получают 5-метиламино-3-*n*-толуолсульфонамид-1,2,4-тиадиазола (**XXI**), выход 80%, т. пл. 254—256° (из сп.-ацетона). В тех же условиях, действуя 4 молями на 1 моль *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, получают 5-метилимино-3-*n*-толуолсульфонилимино-2,4-ди-*n*-толуолсульфонил-1,2,4-тиадиазолидин (**XXII**), выход 15%, т. пл. 210—212° (из сп.-ацетона), и ди-*n*-толуолсульфонильное производное (**XXIII**), выход 52%, т. пл. 171—173° (из сп.). Для триазильных производных **XIX** и **XXII** полностью не исключено строение 2-ацил-5-ацилалкиламино-3-ацилимино-2,3-дигидро-1,2,4-тиадиазолов. Основания **XI**, **XII**, **XIII** и **X** легко гидролизуются при кипении 6%-ным р-ром NaOH, отщепляя S^{2-} (проба с ацетатом Pb); медленно гидролизуются: 6%-ным р-ром NaOH **V**, **VI**; 12%-ным р-ром NaOH — **VII**, **VIII**; 20%-ным р-ром NaOH — **XIV**; не гидролизуются 20%-ным р-ром NaOH (кипячение 3 мин.) **XV**, **XVI**, **XVII**, **XIX**, **XX**, **XXI**, **XXII**, **XXIII**. А. Г.

9845. **1,2,4-Тиадиазолы. Сообщение III. N-галоидоизомочевины, N-роданметилизомочевина и 3-алкокси-5-амино-1,2,4-тиадиазолы.** **Гёрделер, Бехларс** (Über 1,2,4-Thiodiazole, III. Mitteilung: N-Halogen-isoharnstoffe, N-Rhodan-methylisoharnstoff und 3-Alkoxy-5-amino-1,2,4-thiodiazole. Goerdeler Joachim, Bechlars Franz), Chem. Ber., 1955, 88, № 6, 843—851 (нем.)

N-галоидизомочевины RO—C(=NX)—NH_2 (**I**) с роданионами образуют 3-алкокси-(арокси)-5-амино-1,2,4-тиадиазолы (**II**) по схеме: **I** RO—C(=N—SCN)—NH_2→ RO—C=N—S—C(NH_2)=N (циклическое). Для циклизации оптимальное значение pH 2—4. Устойчивость **I** зависит от R : $CH_3 < C_2H_5 < \beta$-Cl — $C_2H_4 < C_6H_5 < C_6H_5CH_2 <$ циклогексил, и от X: J<Br<Cl. **II** — устойчивые соединения, их УФ-спектр (приведены кривые) сходен со спектром 3-алкил-5-аминотиадиазолов. **II** легко образуют ацетильные производные, (**III**) и дают нитрозамины, способные в кислой среде к *азо*-сочетанию. К 0,5 *М* р-ру хлоргидрата изомочевины (**IV**) при т-ре <0° быстро прибавляют по каплям вычисленное кол-во ~2 *М* NaClO(NaBrO), выпадает непосредственно **I** (X=Cl или Br) или р-р насыщают NaCl и извлекают **I** эфиром. 0,01 моля **IV** и 0,01 моля KJ в водн. р-ре при охлаждении (лед + соль) прибавляют к эквимолярному р-ру NaClO; выпадает **I** (X = J); очищают растворением в небольшом кол-ве CH_3OH и осаждением водой при —5°. Получены **I** (перечисляются R, X, выход в %, т. пл. °С, т. кип. °С/*мм*, n_D^t): CH_3, Cl, 74,30—31 (из эф.-лигр.), —,—; CH_3, Br, 65,22, 43/0,05, n_D^{20} 1,5392; C_2H_5, Cl, 80, 4,5, 46/0,5, $n_D^{20,5}$ 1,4861; C_2H_5, Br, 80, 3, 41/0,02, $n_D^{19,5}$ 1,5239; β-Cl — C_2H_4, Cl, 80, 57—58 (из бзл.-лигр.), —, —; β-Cl — C_2H_4, Br, 65, 42—43 (из бзл.-лигр.), —, —; циклогексил, Cl, 96, 56 (из водн. CH_3OH), —, —; циклогексил, Br, 78, 49—50 (из водн. CH_3OH); —, —, циклогексил, J, небольшой, 84 (из водн. CH_3OH), —, —; C_6H_5, Cl, 96, 135—136 (из бзл.), —, —; C_6H_5, Br, 78, 93—94 (из хлф.), —, —; $C_6H_5CH_2$, Cl, 92, 58—59 (из водн. CH_3OH), —, —; $C_6H_5CH_2$, Br, 78, 88—89 (из водн. CH_3OH), —, —; $C_6H_5CH_2$, J, небольшой, 108 (из эф.-лигр.), —, —. Для получения **II** к 0,1 моля **I** (X = Cl) в 200 *мл* CH_3OH прибавляют 0,1 моля безводн. NaCNS в порошке и оставляют при ~20° или кипятят (выход хуже) до прекращения окислительной р-ции с KJ. Получены **II** (приводятся R, особенности получения, выход в %, т. пл. °С **II**, хлоргидрата, пикрата, **III**): CH_3, смесь оставляют на 5 дней и остаток растворяют в горячей воде, 40, 172—172,5 (из воды), 159 (разл.), 166—167 (разл.), 242,5; C_2H_5, р-р кипятят 2 часа и остаток после отгонки CH_3OH извлекают эфиром, 45, 105—105,5 (из CCl_4), 140 (разл.), 188—189 (разл.), 200—200,5; β-Cl — C_2H_4, через 24 часа фильтруют, упаривают до 60 *мл* и вливают в 300 *мл* воды, 50, 105,5—106,5 (разл.; из бзл.), —, 158,5 (разл.), 171—172 (разл.); циклогексил, остаток после стояния (3 часа) и выпаривания досуха извлекают эфиром и из эфир. р-ра пропусканием HCl получают хлоргидрат, который гидролизуют в водн. р-ре легким нагреванием, 50, 116,5—117,5 (из бзл.-лигр.), 136—145 (разл.), 160—161 (разл.), 161—162; C_6H_5, после отделения NaCl, кипятят 1 час, упаривают до 50 *мл* и выливают в 150 *мл* воды, в-во сушат 4 часа при 120°, 88, 139,5—140,5 (из бзл., полугидрат, т. пл. 75—114°), 125—141 (разл.), 146—147 (разл.), 222; $C_6H_5CH_2$, через 3 дня упаривают до 50 *мл* и выливают в 150 *мл* воды, 75, 107,5 (из бзл.; застывает и вновь плавится при 111—112°), иглы, 147—148 (разл.), 205—205,5. Р-р 0,04 моля хлоргидрата метилизомочевины в 10 *мл* воды при охлаждении (лед + соль) по каплям приливают к вычисленному кол-ву 2 *М* р-ра NaClO (выпадает часть **I**; R = CH_3; X = Cl). Р-р нейтрализуют 20%-ной H_2SO_4 и охлаждают до образования льда (далее все операции про-

водят возможно быстрее). В смесь вливают при интенсивном перемешивании охлажд. до —15° р-р 5 *г* KCNS в 5 *мл* воды; к выпавшей при —8° кристаллич. массе прибавляют 5 *мл* холодного насыщ. р-ра $NaHCO_3$, осадок отжимают, растворяют в 30 *мл* эфира, сушат и высаживают лигроином N-родан-O-метилизомочевину (V), т. пл. 64—65 (разл.). Для получения II ($R = CH_3$), не выделяя V, реакционную смесь без добавления $NaHCO_3$ перемешивают до прекращения р-ции с KJ (т-ра $<0°$, pH 3), через 10 мин. нейтрализуют твердым Na_2CO_3, выход 46%. Все т-ры исправлены. Сообщение II см. РЖХим 1955, 11723. П. С.

9846. 1,2,4-Тиадиазолы. Сообщение IV. N-хлор-N', N'-диалкилгуанидины и 3-диалкиламино-5-амино-1,2,4-тиадиазолы. Гёрделер, Виллиг (Über 1,2,4-Thiodiasole IV. Mitteilung: N-chlor-N',N'-dialkyl-guanidine und 3-Dialkyl-amino-5-amino-1,2,4-thiodiazole. Goerdeler Joachim, Willig Marianne), Chem. Ber., 1955, **88**, № 7, 1071—1077 (нем.)

Подобно амидинам или изомочевине (см. сообщение III, реф. 9845) дизамещ. гуанидины $R_2N - C(=NH) - NH_2$ (I) с NaClO образуют N-хлорпроизводные $R_2N - C(=NCl) - NH_2$ (II). Прочность I зависит от величины R (разложение через несколько минут для $R = CH_3$ и несколько недель для $R = C_6H_5$). Из I и II действиям роданионов получены 3-диалкил-(диарил)-амино-5-амино-1,2,4-тиадиазолы $R_2N - C = N - S - C(NH_2)=N$ (III) (атомы C и N замкнуты в цикл). Во многих случаях одновременно образуются I. УФ-спектры III (приведены кривые) и 3-алкил-(3-алкокси)-5-амино-1,2,4-тиадиазолов показывают отчетливое различие в длинноволновой области. Сульфонирование III бензолсульфохлоридом или *n*-ацетаминобензолсульфохлоридом в отличие от ацетилирования не идет. Малая основность III исключает иминотиадиазолиновую структуру. К насыщ. водн. р-р. соли (сульфата диметил- или циклопентаметиленгуанидина, хлоргидрата дибензилгуанидина) или водн. пасты нитрата дифенилгуанидина при охлаждении (лед + соль), прибавляют по каплям рассчитанное кол-во 2 *М* NaClO, выпадает II, получены (приводятся R, особенности р-ции, выход в %, т. пл. °С): $C_6H_5CH_2$, II растворяют в $CHCl_3$ и после осаждения эфиром сопутствующего хлоргидрата упаривают до начала кристаллизации и высаживают петр. эфиром, 70, 114; C_6H_5, II извлекают эфиром, 65, 140—148; CH_3, водн. р-р соли насыщают NaCl и прибавляют 2 объема эфира, неочищ. II экстрагируют эфиром, 92 (определен иодометрически), 50—52; $R_2 = (CH_2)_5$, —, 70, 64—66. Получение III: а) р-р 3 *г* нитрата диметилгуанидина в 20 *мл* CH_3OH приливают к 10 *мл* 2 *М* CH_3ONa, фильтруют, выпаривают в вакууме (без доступа CO_2) досуха, остаток смешивают с 20 *мл* C_6H_6 и приливают к нему (10 мин.) р-р дирордана (IV) в 15 *мл* C_6H_6 (80% теории), если зеленая окраска не исчезла, добавляют р-р IV; отделяют через несколько часов выпавшее масло, бензольный р-р выпаривают в вакууме. б) 0,1 моля соли гуанидина и 20 *г* KCNS растворяют или суспендируют в 600 *мл* CH_3OH; при —10° прибавляют по каплям 150 *мл* 2 *М* CH_3ONa и 5 *мл* Br_2 в ~30 *мл* CH_3OH; оставляют при ~20° до прекращения окислительной р-ции с KJ (2—3 часа); подкисляют CH_3COOH и фильтруют. Получены III (приводятся R, метод получения, особенности метода «б», выход в %, т. пл. в °С III, пикрата, хлоргидрата, ацетильного производного, нитрозамина): CH_3, а, —, 31, 161 (из бзл.), 179—181 (из воды), —, —, 175 (разл.; выход 20%); $R_2 = (CH_2)_5$, б, реакционный р-р выпаривают досуха, маслянистый остаток экстрагируют дважды эфиром, эфир. р-р промывают водой с CO_2, 5, 142 (из бзл.), 172—174 (из воды), —, —, —; $C_6H_5CH_2$, б, реакционный р-р упаривают до 200 *мл* и высаживают водой, 52, 132 (из 50%-ного CH_3OH), —, разл., 193—195, —; C_6H_5, б, частично выпавший III с неорганич. солями очищают водой, оставшийся в р-ре высаживают водой, 60, 268 (из этилацетата), —, 215—230 (разл.; из ацетона), —, 182 (разл.; выход 57%), аддукт с $AgNO_3$ (1 : 1), т. пл. 180—190 (разл.). Все т-ры исправлены. П. С.

9847. Получение в чистом виде, выделение и растворимости дифенилкадмия, дифенилцинка, дифенилмагния и диэтилмагния. Штромейер (Reindarstellung, Isolierung und Löslichkeiten von Cadmium-, Zink- und Magnesiumdiphenyl und von Magnesiumdiäthyl. Strohmeier Walter), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1218—1223 (нем.)

Разработана методика получения в чистом виде $Cd(C_6H_5)_2$ (I), $Zn(C_6H_5)_2$ (II), $Mg(C_6H_5)_2$ (III) и $Mg(C_2H_5)_2$ (IV). Даны чертежи применявшейся аппаратуры. I, II и IV получены по известным методикам. III синтезирован улучшенным способом. К 9,7 *г* Mg в 250 *мл* эфира прибавляют по каплям 63 *г* C_6H_5Br при интенсивном размешивании, затем приливают в течение 10 мин. 43 *мл* сухого диоксана. Выпавший осадок двойного соединения диоксана с $MgBr_2$ отделяют центрифугированием, р-р осторожно упаривают в вакууме в токе N_2. III очищают в спец. приборах. Окончательный выход чистого соединения 5 *г*. Растворимость (*г/л*) при 20° в гептане, C_6H_6, диоксане, эфире: I, 0,37; 16; 427; 60,5; II, 4,2; 79; 159; ∞; III, 0,0001; 0,11; 42,9; IV, 0,099; 1,3; ∞; 165. Ф. В.

9848. Реакции в системе трехфтористый бор — *н*-бутиловый спирт — три-*н*-бутилборат. Лапперт (Reactions in boron trifluoride—*n*-butyl alcohol—tri-*n*-butyl borate systems. Lappert M. F.), J. Chem. Soc., 1955, March, 784—790 (англ.)

Цель предпринятого исследования — получение и изучение типов $ROBF_2$ и $(RO)_2BF$. Установлено, что BF_3 образуют с $(н\text{-}C_4H_9O)_3B$ (I) при всех соотношениях только $н\text{-}C_4H_9OBF_2$ (II) (ср. Gerrard W., Lappert M., J. Chem. Soc., 1951, 2545; 1952, 1486). Взаимодействие II с $н\text{-}C_4H_9OH$ (III) приводит к образованию $BF_3\cdot(н\text{-}C_4H_9O)_3B\cdot н\text{-}C_4H_9OH$ (IV) и $BF_3\cdot 2\ н\text{-}C_4H_9OH$ (V) : 3 III + 3 II → IV + V. Гидролиз II также дает V: 2 II + + $3H_2O$ → V + H_3BO_3 + HF; при нагревании с твердым NaOH II количественно выделяет III; без NaOH — диспропорционируется по схеме: 3 II → $2BF_3$ + I; с C_5H_5N II образует $C_5H_5N\cdot BF_3$ (VI) и I. Комплекс IV, получаемый с колич. выходом по схеме: III + I + + BF_3 → IV, гидролизуется с образованием V, III и H_3BO_3; при нагревании с NaOH IV выделяет III; с C_5H_5N образует $C_5H_5NHBF_4$ (VII), I и III, а с BF_3 — II и V. При нагревании 3 часа IV до 180° получены бутен и высшие олефины. При нагревании V с NaOH выделен III. V реагирует с I, образуя IV и III, а при взаимодействии V с C_5H_5N получены VII, III и I. При 160° и даже в более мягких условиях V расщепляется на смесь олефинов и $(H_3O)^+$ $(HOBF_3)$ (VIII) (см. Meerwein, Pannwitz, J. prakt Chem., 1934, **141**, 123). VIII реагирует с C_5H_5N, образуя, повидимому, соединение состава $BF_3\cdot H_2O\cdot C_5H_5N$ (IX). Хим. превращения II легче объяснимы при допущении промежуточного образования нестойкого комплекса $(н\text{-}C_4H_9O)_3B\cdot 2BF_3$ (X): 3 II ⇄ X $\xrightarrow{+2C_5H_5N}$ 2 VI + + I; X $\xrightarrow{+3\,III}$ IV + V. Электропроводность р-ров IV и V указывает на ионное строение этих в-в (см. РЖХим, 1954, 39359); вследствие этого типичные р-ции IV и V можно представить так: $[н\text{-}C_4H_9OH_2]^+$ $[н\text{-}C_4H_9O\cdot BF_3]^-$ (Va) + I → $((н\text{-}C_4H_9O)_3BH)^+$ $[н\text{-}C_4H_9O\cdot BF_3]^-$ (IVa) + III; IVa + $3H_2O$ → $H^+[н\text{-}C_4H_9O\cdot BF_3]^-$ + 3III + H_3BO_3 → Va. 12,30 *г* насыщены при 0° BF_3 до прекращения привеса, выход II 90%, т. кип. 56—59° / 35 *мм* (после повторной

перегонки 43° / 11 *мм*), n_D^{22} 1,3858, d_4^{20} 1,122. 20,00 *г* **I** насыщены BF_3 до привеса 2,6 *г*; выделено 6,92 *г* **II**, т. кип. 55—57° / 32 *мм* и 13,81 *г* **I**, т. кип. 113—115° / 19 *мм*. К 4,6 *г* **II** в 5 *мл* *н*-C_5H_{12} при — 80° добавлено 1,99 *г* C_5H_5N (мол. соотношение **II**: $C_5H_5N = 3:2$) и смесь оставлена на 24 часа; выход **VI** 95%, т. пл. 42—44°; выход **I** 86%, т. кип. 110—114° / 20 *мм*. 8,70 *г* **II** нагревают (3 часа, 130°) с 14,3 *г* NaOH; выход **III** 99%, т. кип. 114—117°. 16,90 *г* **II** нагревали 30 час. при 120°, улавливая BF_3 в трубке с KOH; выход 72% BF_3, 22% неизменного **II** и 67% **I**, т. кип. 113—116° / 14 *мм*. Смесь 7,91 *г* **I** и 4,20 *г* **II** выдержана 1 час при —80° и затем обработана 10,9 *г* C_5H_5N (мол. соотношение **I** : **II** : C_5H_5N=1 : 1 : 4) в 30 *мл* *н*-C_5H_{12}; из верхнего слоя расслоившейся смеси выделен **I**, выход 99%, т. кип. 114—116° / 18 *мм*, из нижнего — **VI**, выход 98%, т. пл. 44°. 27,3 *г* **III** добавлены к 44,9 *г* **II** при 20° (мол. соотношение **III** : **II** = 1 : 1). При разгонке смеси выделены: **IV**, выход 97%, т. кип. 67—69° / 12 *мм*, n_D^{20} 1,3980, d_4^{20} 0,929, и **V**, выход 82%, т. кип. 85—85,5°/7 *мм*, n_D^{20} 1,3725, d_4^{20} 1,049. 2,48 *г* воды и 11,18 *г* **II** смешаны при — 80°; смесь нагревалась 4 часа при 100—110°. Выделено: 1,797 *г* H_3BO_3 и 8,59 *г* неочищ. **V**, т. кип. 84—90°/13 *мм*; повторно перегнанный чистый **V** имел т. кип. 89—90°/13 *мм*. 1,39 *г* C_5H_5N добавлены при — 80° к 8,70 *г* **IV** (мол. соотношение C_5H_5N : **IV** =4 : 4). Смесь выдержана 1 час при 20°. Выделены **VII**, выход 92%, т. пл. 210—211°, 0,68 *г* **III**, т. кип. 26—30°/8 *мм*, и **I**, выход 97%, т. кип. 98—99°/8 *мм*. Смесь 15,1 *г* NaOH и 7,61 *г* **IV** нагревалась 3 часа при 130° и затем 6 час. при 130°/0,3 *мм*. **III**, поглощенный в ловушке, высушен Na_2SO_4, выход 89%, т. кип. 114—117°. 10,00 *г* **IV** насыщены при 20° BF_3. Выделены: **II**, выход 96%, т. кип. 40—43°/10 *мм* и **V**, выход 100%, т. кип. 83—85°/10 *мм*. 14,67 *г* **IV** обработаны 2,13 *г* воды (бурная р-ция!); получено: 1,475 *г* H_3BO_3, 7,1 *г* неизмененного **IV**, т. кип. 37—38°/0,1 *мм*, 2,84 *г* **V**, т. кип. 48—49°/0,1 *мм* и 2,9 *г* **III**, т. кип. 116—117°. 11,27 *г* **IV** выделили после нагревания 14 час. при 180° 5,14 *г* *н*-C_4H_8 (дибромид, т. кип. 164—166°/760 *мм*, d_4^{20} 1,803). Смесь из 15,59 *г* **I** и 5,00 *г* **III** насыщена при 20° BF_3 (мол. соотношение **I** : **III** : BF_3 = 1 : 1 : 1). По окончании экзотермич. р-ции получено **IV**, выход 96%. т. кип. 73—74°/22 *мм*. 2,55 *г* C_5H_5N в 10 *мл* *н*-C_5H_{12} смешаны при —80° с 7,61 *г* **V** (молекулярное соотношение C_5H_5N : **V** = 3,72 : 4), получено 5,258 *г* **VII**, 3,00 *г* **III**, т. кип. 116—117/ *мм*, и 1,62 *г* **I**, т. кип. 98—98,5°/8 *мм*. Смесь 6,32 *г* **V** и 4,28 *г* NaOH нагревают 24 часа при 130° и 4 часа при 130°/0,5 *мм*. Из конденсата выделено 3,70 *г* **III**, т. кип. 115—117° *мм*. Смесь из 5,97 *г* **I** и 5,60 *г* **V** выдержана 1 час при 20°; получено 9,35 *г* **IV**, т. кип. 67°/12 *мм* и 1 *г* **V**, т. кип. 89°/12 *мм* 7,70 *г* **V** нагревали 15 мин. при 160°; получено 1,27 *г* *н*-C_4H_8 (дибромид, т. кип. 163—165, d_4^{20} 1,800). Из верхнего слоя расслоившегося остатка выделено 1,87 *г* полибутенов, т. кип. 30—150°/0,5 *мм*; из нижнего слоя — 3,00 *г* **VIII**, т. кип. 72—74°/7 *мм*, n_D^{20} 1,3235, d_4^{20} 0,624. Комплекс **VIII** с диоксаном, т. пл. 138—140° (из эф.). 1,315 *г* пиридина в 10 *мл* *н*-C_5H_{12} добавлены к 1,3940 *г* **VIII** при —80°. Бесцветный осадок промыт эфиром; выход **IX** 95%. 6,61 *г* BF_3 пропущены при 20° в 15,05 *г* **III**; получено 19,52 *г* **V**, т. кип. 86°/8 *мм*, n_D^{20} 1,3722, d_4^{20} 1,041.

В. В.

9849. Удобный способ получения пиридинборана. Тейлор, Грант, Сандс (A convenient preparation of pyridine-borane. Taylor Moddie D., Grant Louis R., Sands Clifton A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 6, 1506—1507 (англ.)

Описан новый способ получения $C_5H_5NBH_3$ (**I**) из $C_5H_5N \cdot HCl$ (**II**) и $NaBH_4$ по схеме: **II** + $NaBH_4$ → **I** + NaCl + H_2. **I** находит применение, как очень удобный восстановитель для органич. соединений, выгодно отличающийся большой растворимостью в эфире и низкой реакционной способностью в нейтр. и щел. р-рах. Суспензия 0,57 моля **II** в 150 *мл* C_5H_5N обработана 0,585 моля $NaBH_4$ в 575 *мл* C_5H_5N, NaCl отфильтрован, избыток C_5H_5N удален в вакууме. Выход **I** 93%, NaCl 100%. **I** очищен осаждением непрореагировавшего **II** эфиром и экстракцией следов **II** и $NaBH_4$ водой. Выход 99,8%-ного **I** 87%. **I** — слегка желтоватая жидкость, застывающая при охлаждении в бесцветную массу с т. пл. 10—11°. **I** устойчив в сухом воздухе, почти не растворим в воде, растворим в спирте, n_D^{25} 1,5280, при действии к-т выделяет H_2.

В. В.

9850. Получение гексалкоксипроизводных циклотриметилентрисилана. Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Зеткин В. И., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 1, 95—96

Описано получение гексалкоксипроизводных циклотриметилентрисилана взаимодействием 1,1,3,3,5,5-гексахлорциклотриметилентрисилана (**I**) с CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH и *н-перв*-C_4H_9OH по следующему методу: к смеси абс. спирта и диэтиламина (**II**) медленно при охлаждении добавляют толуольный р-р **I** (т. кип. 133—134° / 10 *мм*, т. пл. 85°), выделенного из продуктов р-ции CH_2Cl_2 с Si, нагревают 3—3,5 часа при 50—90°, отгоняют избыток спирта, **II** и р-ритель, а продукт р-ции разгоняют в вакууме. Все опыты проводят в атмосфере N_2. Р-ция сопровождается образованием побочных продуктов конденсации, кол-во которых уменьшается с увеличением мол. веса спирта. Вода, образующаяся при взаимодействии HCl со спиртом, вызывает гидролиз с последующей конденсацией. Таким образом, из 1,25 моля CH_3OH, 0.82 моля **II** и 0,12 моля **I** получают 1,1,3,3,5,5-гексаметоксициклотриметилентрисилан (**III**), выход 62,2%, т. кип. 105—106°/ /1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4376, d_4^{20} 1,1172, наряду с продуктом конденсации **III** — *бис*-(1,1,3,3,5-пентаметоксициклотриметилентрисилан)-оксидом, выход 14,5%, т. кип. 198—203° / 5 *мм*, n_D^{20} 1,4548, d_4^{20} 1,1628. Аналогично из 1,1 моля C_2H_5OH, 0,82 моля **II** и 0,12 моля **I** синтезируют 1,1,3,3,5,5-гексаэтоксициклотриметилентрисилан (**IV**), выход 64%, т. кип. 132—133° / 5 *мм*, n_D^{20} 1,4336, d_4^{20} 1,0152, наряду с продуктом конденсации **IV**—*бис*-(1,1,3,3,5-пентаэтоксициклотриметилентрисилан)-оксидом, выход 16%, т. кип. 230—235° / 5 *мм*, n_D^{20} 1,4425, d_4^{20} 1,0621. 1,1,3,3,5,5-Гексапропоксициклотриметилентрисилан (**V**) получают из 1 моля C_3H_7OH, 0,68 моля **II** и 0,09 моля **I**, выход 62,8%, т. кип. 171—172° / 4 *мм*, n_D^{20} 1,4372, d_4^{20} 0,9691. 1,1,3,3,5,5-Гексабутоксициклотриметилентрисилан получают из 0,81 моля *н-перв*-C_4H_9OH, 0,68 моля **II** и 0,09 моля **I**, выход 64%, т. кип. 196—197° / 1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4431, d_4^{20} 0,9520.

Г. М.

9851. О реакции эпихлоргидрина и глицидного спирта с органохлорсиланами. Андрианов К. А., Соколов Н. Н., Хрусталева Е. Н., Юкина Л. Н. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 3, 531—538

При взаимодействии эпихлоргидрина с органохлорсиланами с последующим прогревом при т-ре не выше 50° получено 10 новых соединений с общей ф-лой

$R_nSi(OCH_2—CHCl—CH_2Cl)_{4-n}$: $CH_3Si(OCH_2CHClCH_2Cl)_3$ (**I**), $(CH_3)_2Si(OCH_2CHClCH_2Cl)_2$ (**II**), $(CH_3)_3Si(OCH_2CHCl$-$CH_2Cl)$ (**III**), $CH_3SiH(OCH_2CHClCH_2Cl)_2$ (**IV**), C_2H_5-$Si(OCH_2CHClCH_2Cl)_3$ (**V**). $(C_2H_5)_2Si(OCH_2CHClCH_2Cl)_2$ (**VI**), $(C_2H_5)_3Si(OCH_2CHClCH_2Cl)$ (**VII**), C_2H_5SiH-$(OCH_2CHClCH_2Cl)_2$ (**VIII**), $C_6H_5Si(OCH_2CHClCH_2Cl)_3$ (**IX**), $Si(OCH_2CHClCH_2Cl)_4$ (**X**). Взаимодействием глицидного спирта (полученного действием NaOH на α-монохлоргидрин глицерина) с органохлорсиланами при 25—28° с последующим прогревом при 40—50° до отсутствия Cl′ и эпоксигрупп, синтезировано 9 новых, гидролитически и термически нестойких соединений (многие не удалось ректифицировать) с общей ф-лой: $R_nSi(OCH_2CHClCH_2OH)_{4-n}$: $(CH_3)_3SiOCH_2CHClCH_2OH$ (**XI**), $(CH_3)_2Si(OCH_2CHClCH_2OH)_2$ (**XII**), $CH_3Si(OCH_2$-$CHClCH_2OH)_3$ (**XIII**). $CH_3SiH(OCH_2CHClCH_2OH)_2$ (**XIV**), $(C_2H_5)_2Si(OCH_2CHClCH_2OH)_2$ (**XV**), $C_2H_5Si(OCH_2CHClCH_2$-$OH)_3$ (**XVI**), $C_2H_5SiH(OCH_2CHClCH_2OH)_2$ (**XVII**), C_6H_5Si-$(OCH_2CHClCH_2OH)_3$ (**XVIII**), $Si(OCH_2CHClCH_2OH)_4$ (**XIX**), Выход в %, т. кип. в °C / *мм*, т. зам. в °C (для **I**—**X**). n_D^{20}, d_4^{20} полученных соединений: **I**, 89,9;—, —83- 85; 1,4906; 1,3452; **II**, 38,9; 160—165/37; —93—97; 1,4772; 1,2720; **III**, 15,3; 96—100/66; —55—57; 1,4456: 1,1094; **IV**, 43,3; 173—175/34; —55—57; 1,4782: 1,3740; **V**, 88,1; —; —47; 1,4880; 1,3740; **VI**, 10,1; 150—200/36; —89; 1,4815; —; **XII**, 32,6; 65—70/100; —68; 1,4492; 1,0776; **VIII**, 74,5; 185—190/34; —60—65; 1,4790; 1,2992; **IX**, 67,9; —; —68; 1,5247; 1,3666; **X**, 89,4; —; —76; 1,5017; 1,4590; **XI**, 99; 82—84/18; 1,4443; 1,1331; **XII**, 99;108/20; 1,4720; 1,2267; **XIII**, 75; 97/16; 1,4837; 1,3219; **XIV**, 95; —; 1,4725; —; **XV**, 98; —; 1,4770; 1,2063; **XVI**, 62; —; 1,4880; 1,3142; **XVII**, 93; —; 1,4810; —; **XVIII** 85; —; 1,5210; 1,3256; **XIX**, 67; —; 1,4925; —. Строение синтезированных соединений установлено их гидролизом и обработкой продукта гидролиза — дихлоргидрина—гашеной известью. При этом не происходит образования эпихлоргидрина, что подтверждает α- и β-положения атомов хлора. Б. Б.

9852. Синтез линейных тетрамеров с силоксаноуглеродной цепью с пропильными и бутильными радикалами. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров Л. С., Докл. АН СССР, 1955, 103, № 3, 435—437

Описано получение пентаалкилпроизводных и пентаалкилоксипроизводных дисиланметана и линейных тетрамеров с силоксаноуглеродной цепью с пропильными и бутильными радикалами. Для получения пентапропилдисиланметана (**I**) к эфир. р-ру C_3H_7MgBr (из 3 молей C_3H_7Br и 3 *г-атомов* Mg в 500 *мл* эфира) добавляют р-р 0,3 моля пентахлордисиланметана (**II**) в 150 *мл* эфира, смесь нагревают 32 часа, разлагают 10%-ной HCl и из эфирного слоя выделяют **I**, выход 72%, т. кип. 134—135°/7 *мм*, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 0,8183. Пентапропилоксидисиланметан (**III**) получают из **I**. К 12 *г* **I** при 0° прибавляют избыток PCl_5, смесь нагревают 2 часа, охлаждают, обрабатывают 20%-ным р-ром Na_2CO_3 и нагревают. Из органич. слоя после центрифугирования (для разрушения эмульсии) и разгонки получают **III**, выход 79%, т. кип. 140—141°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4632, d_4^{20} 0,8703. При кипячении 2 часа 20 *г* **III** с 50 *мл* CH_3COOH (в присутствии нескольких капель конц. H_2SO_4) образуется тетрамер-*бис*-(пентапропилдисиланметан)-оксид (**IV**), который выделяют из смеси при разгонке, выход 67%, т. кип. 209—211°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4667, d_4^{20} 0,8662. Для получения пентабутилдисиланметана (**V**) к эфир. р-ру C_4H_9MgBr (из 3 молей C_4H_9Br и 3 *г-атомов* Mg в 600 *мл* эфира) прибавляют р-р 0,3 моля **II** в 150 *мл* эфира, смесь нагревают 30 часов, отгоняют эфир и продолжают нагревание еще 10 час. при 100—120°, разлагают 10%-ной HCl, экстрагируют эфиром, выход **V** 68%, т. кип. 172—174°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4608, d_4^{20} 0,8241. Пентабутилоксидисиланметан (**VI**) получают из 20 *г* **V** аналогично **III**, выход 66,8%, т. кип. 170—171°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4653, d_4^{20} 0,8668. Тетрамер-*бис*--пентабутилдисиланметаноксид (**VII**) получают из 25 *г* **VI** аналогично **IV**, выход 60%, т. кип. 244—246°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4672, d_4^{20} 0,8617. При синтезе **I** и **V** имело место частичное образование продуктов неполного замещения хлора на органич. радикалы, что приводило после гидролиза к загрязнению пентаалкилпроизводных гидроксилсодержащими соединениями. Г. М.

9853. Получение эфиров ортокремневой кислоты в паровой фазе. Родзевич (Otrzymywanie estrów kwasu ortokrzemowego w fazie gazowej. Rodziewicz Włodzimierz), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 284—286 (польск.; резюме англ., русс.)

Разработан метод получения $Si(OC_2H_5)_4$ (**I**) взаимодействием паров $SiCl_4$ и спирта (1 : 4,4). Приведен рисунок прибора. Выход **I** (неочищ.) 140 *г* на 1 моль $SiCl_4$, т. кип. 165—167°/766,6 *мм*. Т. А.

9854. Эфирные реакции обмена эфиров и меркаптидов триалкилолова. Сасин, Сасин (Ester exchange reactions of trialkyltin esters and mercaptides. Sasin George S., Sasin Richard), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 287—290 (англ.)

Нагреванием 0,01 моля окси *бис*-(три-*н*-пропилолова) (**I**) с 0,02 моля соответствующей к-ты (0,011 моля в случае фенола) в течение 15 мин. с последующей отгонкой воды и избытка к-ты синтезированы следующие эфиры три-*н*-пропилолова (**II**): ацетат (**III**), т. пл. 82°, т. кип. 81—83°/1 *мм*; бензоат (**IV**), т. пл. 45—46°, т. кип. 158—160°/1 *мм*; пропионат (**V**), т. пл. 70°, т. кип. 88—89°/1 *мм*; бутират, т. пл. 66°, т. кип. 102—104°/1 *мм*; трифторацетат (**VI**), т. пл. 80° т. кип. 88—90°/1 *мм*; фенолят, т. кип. 145—147°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5284, d_4^{20} 1,2167. Выходы колич. Аналогично получены с колич. выходом из 0,01 моля **I** и 0,011 моля меркаптана меркаптиди три-*н*-пропилолова (**VII**): фенилмеркаптид, т. кип. 157—159°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5626, d_4^{20} 1,2373, и *n*-толилмеркаптид (**VIII**), т. кип. 157—159°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5516, d_4^{20} 1,2125. Для получения **I** 3 *л* 1,5*M* р-ра *н*-C_3H_7MgCl прибавили тремя порциями через 1 час при охлаждении льдом и периодич. встряхивании к 390 *г* $SnCl_4$ в 500 *мл* сухого C_6H_6, оставили на 12 час., разложили 10%-ной HCl, отделили $(н\text{-}C_3H_7)_3SnCl$ и обработали в течение 30 мин. 400 *мл* 3*M* р-ра NaOH, получено 89 *г* тетра-*н*-пропилолова, т. кип. 80—135°/1 *мм*, и 69 *г* **I**, т. кип. 142—144°/1 *мм*. Установлено, что производные три-*н*-пропилолова термически менее устойчивы, чем соответствующие производные триэтилолова. Изучены эфирные р-ции обмена **II** и **VII** с к-тами и меркаптанами, протекающие по ур-ниям: 1) $R_3SnOCOR + R'COOH \rightleftarrows R_3SnOCOR' + RCOOH$; 2) $R_3SnSR + R'SH \rightleftarrows R_3SnSR' + RSH$; 3) $R_3SnOCOR + R'SH \rightleftarrows R_3SnSR' + RCOOH$. 1,24 *г* триэтилоловоизобутилмеркаптида (**IX**) смешали с 0,4 *г* 100%-ной H_2SO_4, получены триэтилоловосульфат (**X**) и *изо*-C_4H_9SH (**XI**). Аналогично из 1,34 *г* триэтилолово-*n*-толилмеркаптида (**XII**) и 0,4 *г* 100%-ной H_2SO_4 получены **X** и *n*-$CH_3C_6H_4SH$. К 2,73 *г* **IX** добавили 0,952 *г* фенола, после прибавления 1-й порции отогнали при 100 *мм* **XI**, реакционную смесь кипятили 10 мин. до и после прибавления 2-й порции C_6H_5OH, отогнали **XI** и фенол. Выход триэтилоловофенолята 2,4 *г*, т. кип. 259°, 112—115°/1 *мм*. Аналогично получены: триэтилоловоацетат из 1 *г* лед.

CH_3COOH и 3,678 *г* триэтилоловоизопропилмеркаптида (**XIII**), выход 2,1 *г*, т. пл. 119°, т. кип. 223—226°; **IV** из 2,2 *г* **III** и 1 *г* C_6H_5COOH, выход 1,4 *г*, т. кип. 158—162°/1 *мм*, т. пл. 44—45°; **XIII** из 2,4 *г* *изо*-C_3H_7SH и 5,75 *г* триэтилоловоэтилмеркаптида (**XIV**). выход 5,1 *г*, т. кип. 78—80°/1 *мм*; триэтилоловоизоамилмеркаптид (**XV**) из 2,3 *г* *изо*-$C_5H_{11}SH$ и 4,7 *г* **XIII**, выход 4,6 *г*, т. кип. 95—97°/1 *мм*; **IX** из 1,95 *г* **XI** и 4,34 *г* **XIV**, выход 4 *г*, т. кип. 244°, 84—86°/1 *мм*; **XII** из 1,38 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SH$ и 3,32 *г* **XV**, выход 2,65 *г*, т. кип. 125—126°/1 *мм*; **VIII** из 0,9 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SH$ и 2 *г* **V**, выход 1,2 *г*, т. кип. 157—159°/1 *мм*; ди-*н*-пропилоловодифенилмеркаптид из 1,23 *г* тиофенола и 3,7 *г* **VI**, выход 1,1 *г*, т. кип. 226—230°/1 *мм*, n_D^{20} 1,6298. Т. Д.

9855. Гидролиз этилового эфира ортотитановой кислоты. Брэдли, Гейз, Уордло (The hydrolysis of titanium tetraethoxide. Bradley D. C., Gaze R., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1955, March, 721—726 (англ.)

Изучен гидролиз разб. р-ров этилового эфира ортотитановой к-ты (**I**) в спирте. При гидролизе **I** водн. спиртом образуется кристаллич. продукт (**II**) с максим. выходом при молярном отношении «вода : **I**» = 1 : 2. При взаимодействии эквимолекулярных кол-в воды в **I** и в спирте, образуется смолообразный продукт, отвечающий по данным анализа $TiO(OC_2H_5)_2$ (**III**) и содержащий в молекуле в среднем 11,4 атома Ti. При повышении молярного отношения «вода : **I**» до 1,75 образуется твердый продукт гидролиза, отвечающий $Ti_2O_3(OC_2H_5)_2$ (**IV**); при более высоких соотношениях «вода : **I**» образуется нерастворимый продукт коллоидной природы. **III** при 200° в вакууме диспропорционируется с образованием **I** и остатка, близкого по данным анализа к **IV**; при 250° наступает термич. разложение. Изучение термич. диспропорционирования и определение содержания воды в полученных продуктах с помощью реактива Фишера (**V**) привело авторов к заключению, что **II** является сложным в-вом, состоящим из **I**, **III** и **IV** с тремя типами внутримолекулярных связей, обусловливающих их реакционную способность. В **I** преобладают связи типа (б), и он не реагирует с **V**, так как связь Ti — OC_2H_5 недостаточно основна. Соединение **II** наряду с типом (б) связей,

```
Ti — O — Ti      Ti         OC2H5      Ti          O
                   \       /             \        /
                    O—> Ti                O —> Ti
                   /       \             /        \
                C2H5                   Ti
   (а)                (б)                  (в)
```

содержит связи (а) и (в) и поэтому реагирует с **V**. При нагревании **II** теряет активность по отношению к **V** вследствие диспропорционирования на неактивный **I** и менее активный **III**. Методика работы и аппаратура (РЖХим 1955, 37355), методика анализов (J. Chem. Soc., 1952, 2773). 100 *г* $TiCl_4$ прибавляют к охлажд. льдом смеси 166 *г* спирта и 529 *г* C_6H_6 и насыщают NH_3; получают 94 *г* подвижной жидкости с т. кип. 100°/0,1 *мм*, кристаллизующейся при стоянии, т. пл. ~40°. 0,3 моля H_2O в 22 *г* спирта прибавляют к 1 молю **I** в 56 *г* спирта и получают 9,5 *г* **II**; т. размяг. 90—100° (из сп.), мол. вес в C_6H_6 832 (эбул.), 1040 (криоск.), содержание воды 6,5—7,1%. 0,447 *г* **II** нагревали при 110°/15 *мм* в течение 8 час. до образования мутной, вязкой жидкости. После удаления следов спирта (5% от веса) содержание воды в остатке 2,6%. При нагревании 2,68 *г* **II** до 200°/3 *мм* в течение 2 час. получено 1,1 *г* **I**. 2,0843 *г* **II** нагревали при 90—100°/0,1 *мм* в течение 1,5 часа и в продуктах р-ции обнаружили следы спирта. Образование спирта может происходить по р-ции Ti-OH + Ti-OC_2H_5→Ti — O — Ti + + C_2H_5OH. При нагревании 4,54 *г* **II** в 25 *мл* спирта при т-ре кипения 3 часа после удаления спирта и сушки при 95°/0,5 *мм* получено 4,44 *г* вязкого продукта, содержащего 1,95% воды. Кипячение **II** с C_6H_6 не изменяет свойств последнего и **II** возвращен без изменения. **III** получают упариванием досуха в вакууме маточного р-ра, оставшегося после выделения **II**. Вязкий продукт при 100°/0,1 *мм* медленно переходит в хрупкую смолу. При нагревании 1,6943 *г* **III** (4 часа при 200°/0,1 *мм*) получено 0,4292 *г* **I**. Остаток нагревали при 250°/0,1 *мм* несколько часов, получили жидкость, пахнущую спиртом. Кипячением 6,9 *г* **I** и 1,9 *г* **III** в спирте в течение 4 час. получают 1,8 *г* **II**. Р-р 6,48 *г* **III** в 57 *г* спирта обрабатывают р-ром 0,75 *г* воды в 30 *г* спирта, кипятят 1 час и получают 3,5 *г* твердого продукта, не растворимого после сушки в органич. р-рителе; свежеосажденный продукт растворяется в C_6H_6. Выпаривание этого р-ра дает смолу, которая после сушки переходит в нерастворимый порошок; повидимому, процесс сушки сопровождается полимеризацией. Приведены результаты определения мол. весов (перечисляются соединение, мол. вес, содержание атомов Ti в молекуле) **I**, 674, 3,0; **II**, 832, 4,5; **III**, 1730, 11,4. Е. К.

9856. Реакция обмена у летучих изоцианатов и изотиоцианатов кремния, германия и фосфора. Андерсон (Exchange reactions in volatile isocyanates and isothiocyanates of silicon, germanium and phosphorus. Anderson Herbert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 7, 1576—1578 (англ.)

Изоцианаты и изотиоцианаты Si, Ge и P при т-ре кипения вступают в р-цию обменного разложения с $C_6H_5PCl_2$ (**I**), *н*-$C_{12}H_{25}SiCl_3$ (**II**), $AlCl_3$ (**III**), C_6H_5COCl (**IV**), S_2Cl_2 (**V**), $TiCl_4$ (**VI**), $HgCl_2$ (**VII**), $AlCl_3$ (**VIII**), $SiBr_4$ (**IX**) и $SbCl_3$ (**X**) при условии удаления из реакционной массы наиболее летучего из образующихся продуктов. Р-ции не идут в запаянных ампулах даже при повышенной т-ре. Сульфаты и меркаптоацетаты Ge реагируют с **VII** или $HgBr_2$ (**XI**), обменивая анион на галоид. Наиболее активно действуют **I**—**III** и **IX**, слабее **IV** и галоидопроизводные Ge, слабо **VII** и **IX** и только иногда р-ция идет с **V**, **VI**, **VIII**, **X**. Все р-ции идут в направлении образования самого летучего из возможных соединений. По летучести соединения R_3SiX располагаются в следующий ряд по X: Cl > Br = NCO > J > NCS > HNC_6H_5. Для R_3GeX летучесть возрастает по ряду X = (SO_4 < < SCH_2COO < Br < Cl). Взаимодействие осуществлялось кипячением 5—10 мин. исходных в-в в ранее описанной (см. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3802) колонке эффективностью в 5 теоретич. тарелок с последующей отгонкой наиболее летучего продукта р-ции. Ниже приводятся по порядку ф-лы и кол-ва в *г* исходных компонентов, ф-ла и выход в % летучего продукта р-ции: *н*-$C_3H_7Si(NCS)_3$ (**XII**), 0,61, **VII**, 2,2, $C_3H_7SiCl_3$ (**XIII**), 65; **XII**, 0,54, **I**, 1, 10, **XIII**, 60; $C_2H_5Si(NCS)_3$ (**XIV**), 0,45, **III**, 1,0; $C_2H_5SiCl_3$, 70; $(CH_3)_3Si(NCS)$ (**XV**), 0,47, **VI**, 1,21, $(CH_3)_3SiCl$, 40; $(CH_3O)_3Si(NCS)$, 0,86, **I**, 2,03, $(CH_3O)_3SiCl$, 73; $PO(NCS)_3$ (**XVI**), 0,61, **VII**, 2,6, $POCl_3$ (**XVII**), 72; **XVI**, 0,61, **II**, 1,30, **XVII**, 56; **XV**, 0,62, **IX**, 2,25, $(CH_3)_3SiBr$, 100; **XIV**, 0,59, $C_6H_5CH_2Si(NCO)_3$ (**XVIII**), 0,93, $C_2H_5Si(NCO)_3$, 64; $CH_3Si(NCS)_3$, 0,63, **XVIII**, 1,23, $CH_3Si(NCO)_3$, 50; **XV**, 0,47, *н*-$C_{12}H_{25}SiJ_3$ (**XIX**), 2,09, $(CH_3)_3SiJ$, 61; $(CH_3)_2Si(HNC_6H_5)_2$ (**XX**), 0,75, $(C_6H_5)_2Si(NCO)_2$, 1,32, $(CH_3)_2Si(NCO)_2$, 40; **XX**, 0,57, **X**, 2,8, $(CH_3)_2SiCl_2$, 30; **XX**, 0,63, **VIII**, 1,95, $(CH_3)_2SiCl_2$, 92; $Si(NCO)_4$, 1,00, **IV**, 2,80, $SiCl(NCO)_3$, 28; **XXI**, 0,77, **VII**, 2,8, $PCl_2(NCO)$ + $PCl(NCO)_2$, по 20 каждого; **XXI**, 0,69, **III**, 1,5, PCl_3, 60; $GeBr_4$, 1,13, **I**, 1,87, $GeCl_4$ (нечистый), 57; **IX**, 1,63, **I**, 1,95, $SiCl_4$, 66. Плохо реагирует **I** с *н*-$C_3H_7Si(NCO)_3$ и с *н*-$C_4H_9Si(NCO)_3$, давая в обоих случаях ~20% частично хло-

рированных продуктов. **II** и **IX** дают $SiClBr_3$, выход 10%. Взаимодействие **V** с **XIX** или **XX** идет с разложением, давая смолу. Р-ция не проходит в следующих случаях: $Ge(NCO)_4$ и **II** (а также **V**, **VII**, **VIII**) $Si(NCO)_4$ и **VI**; $C_2H_5Si(NCO)_3$ и **VII**; **XVIII** и дифенилсилан (**XXII**); $(CH_3O)_2Si(NCO)_2$ и **V**; $C_2H_5OSi(NCO)_3$ и **I** или **II**, или **III**, или **IV**; $(CH_3)Si(NCS)_3$ и **VIII** или $GeBr_4$; **XIV** и NH_4Cl или $C_6H_5BCl_2$, или **XXII**; **XII** и $C_6H_5CH_2Cl$ или $PbCl_2$; *изо*-$C_3H_7Si(NCS)_3$ и $C_6H_5BCl_2$; $GeBr_4$ и **II**. Ф. В.

9857. Современная химия фосфина. Паддок (Recent chemistry of phosphine. Paddock N. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 29, 900—905 (англ.)

Обзорная статья о строении и р-циях в-в, имеющих Р — Н-связь (фосфин, фосфорноватистая и фосфористая к-ты, диалкилфосфиты). Библ. 27 назв. В. Г.

9858. Реакция триэтилфосфита с фенилмагнийбромидом. Магуайр, Шоу (The reaction of triethyl phosphite with phenylmagnesium bromide. Maguire M. H. (Miss), Shaw G.), J. Chem. Soc., 1955, June, 2039—2040 (англ.)

Показано, что при р-ции реактива Гриньяра с триэтилфосфитом (I) образуются фосфинистые к-ты. C_6H_5MgBr (из 26 *г* C_6H_5Br и 4 *г* Mg в 34 *мл* эфира) прибавляют по каплям при перемешивании в течение 20 мин. к 27,6 *г* **I** в 40 *мл* эфира при 20°. Смесь нагревают 30 мин., охлаждают и обрабатывают постепенно толченым льдом (12 *г*) и HCl (20 *мл* 5 н.), водн. слой промывают эфиром (30 *мл*). Органич. экстракты промывают водой, сушат Na_2SO_4 и отгоняют эфир. Остается бледножелтое масло (12,7 *г*), которое перегоняют, получая 6,5 *г* смеси **I** и C_6H_5Br, т. кип. 150—162°. При перегонке остатка получают 1,7 *г* дифенила, т. кип. 120—125°/5 *мм*, и 2,3 *г* $(C_6H_5)_3PO$, т. кип. 210—230°/1,5 *мм*, т. пл. 156—157° (из водн. сп.). Из водн. р-ров, разб. до 300 *мл* извлекают эфиром 2,62 *г* $(C_6H_5)_2POOH$. После упаривания водн. р-ра до 100 *мл* извлекают эфиром 3,6 *г* $C_6H_5P(OH)_2$, т. пл. 83—84° (из CCl_4-ацетона-петр. эф.). И. Б.

9859. Получение и реакции дифенилхлорфосфина. Штюбе, Ле-Сьюр, Норман (The preparation and reactions of diphenylphosphinous chloride. Stuebe Carl, Lesuer W. M., Norman G. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3526—3529 (англ.)

Разработан синтез дифенилхлорфосфина (**I**) из R_2PCl_3 (R — здесь и далее C_6H_5) и красного Р. Из **I** получены различные соединения (перечисляются в-ва, выход в %, т. кип. °С / *мм*, n_D^{20}, d_4^{20} R_2PR' ($R'=C_6H_{11}$-*н*) (**II**), 71, 136—141/0,2, 1,5766, 0,9989; R_2PR'' (C_8H_{17}-*н*), 75, 178—179/1,4, 1,5655, 0,9791; $R_2R'PO$ (**III**), 44, т. пл. 61—62°, —, —; $R_2R''PO$, 52, т. пл. 64—65°, —, —; $R_2R'PS$ (**IV**), 52, т. пл. 51—52° (из абс. сп.), —, —; $R_2R''PS$, 79, т. пл. 14—16°, 1,5862, 1,0473; R_2POR' (**V**), 49, 138—141/03, 1,5608, 1,0140; R_2POR'', 40, 156—162/0,2, 1,5508, 1,0066; R_2PSR' (**VI**), 80, 163—165/0,3; 1,5988, 1,0776; R_2PSR'', 71, 185—188/0,3, 1,5828, 1,0269; $R_2P(O)OR'$ (**VII**), 80, 161—165/0,1, 1,5449, 1,0761, $R_2P(O)OR''$, 36, 177—182/0,2, 1,5330, 1,0384; $R_2P(O)SR'$ (**VIII**), 62, 169—171/0,075, 1,5800, 1,1003; $R_2P(O)SR''$, 67, 197—200/0,3, 1,5700, 1,0702; $R_2P(S)OR'$, 54, 180—183/0,35, 1,5792, 1,0856; $R_2P(S)OR''$, 82, 180—185/0,2, 1,5658, 1,0521; $R_2P(S)SR'$, 60, т. пл. 46—47°, —, —; $R_2P(S)SR''$, 56, 195—200/0,06, 1,5946, 1,0866. Р-р 2 молей неочищ. R_2PSSH (РЖХим, 1956, 901) в 500 *мл* C_6H_6 обрабатывают 6,3 моля Cl_2 и далее добавляют 400 *мл* петр. эфира (**IX**) (т. кип. 80—100°). Осадок отделяют, промывают (4 × 500 *мл* **IX**). Осадок (неочищ. R_2PCl_3) с 0,2 моля красного Р нагревают медленно до 180°; выход **I** 72%, т. кип. 111—112°/0,3 *мм*, n_D^{20} 1,6361. **II** получают при добавлении 0,5 моля **I** к 0,825 моля $R'MgCl$ в эфире (10—20°) и далее кипятят 2 часа. Из 0,1 моля **II** в 150 *мл* ацетона с 0,11 моля 10%-ной H_2O_2 (40°, 2 часа и кипячение 2 часа) при вливании в воду и экстрагировании эфиром получают **III**. При окислении **II** $KMnO_4$ в щел. среде выход **III** ниже. Из 0,05 моля **II** и 0,062 моля S в C_6H_6 (40—50°, 1 час) получают **IV**. Для получения **V** 0,5 моля **I** в **IX** (т. кип. 30—60°) добавляют (3 часа, 5—10°) к 0,6 моля $R'OH$ и 0,55 моля C_5H_5N в **IX**; смесь кипятят 3 часа и выливают в 500 *мл* воды. **V** с 15%-ной H_2O_2 в ацетоне дают **VII**. 0,075 моля **V** с 0,075 моля $R'Br$ (5 час., 150 - 160°) дают **III**, выход 74% и R_2POOH. Из **I** и R_2PSH с C_5H_5N получают **VI**, окислением которого с 15%-ной H_2O_2 получают **VIII**. В. Г.

9860. Лабораторное получение хлористого тетра-(оксиметил)-фосфония. Ривс, Флинн, Гатри (Laboratory preparation of tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphonium chloride. Reeves Wilson A., Flynn Francis F., Guthrie John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3923—3924 (англ.)

Предложен безопасный метод получения $(HOCH_2)_4PCl$ (**I**) при т-ре 25° в кол-вах до 1 *кг*. Аппаратура состоит из двух генераторов фосфина (ГФ) (2-*л* сосуды с отводом для PH_3, с трубкой для пропускания N_2 и с водн. затвором для сбрасывания давления) и реакционного сосуда (РС) (5-*л* банки с деревянной крышкой с 4 отверстиями — 2 с трубками почти до дна для подвода PH_3, для мешалки и отводной трубки). В каждый ГФ помещают по 1600 *мл* воды и в РС смесь 660 *г* 35%-ного р-ра HCl (к-ты) и 2100 *г* 37%-ного водн. р-ра CH_2O. Через систему пропускают 10 мин. N_2 и добавляют в каждый ГФ 5 *г* фосфида алюминия (**II**) (получают из 528 *г* порошка Al и 325 *г* красного Р поджиганием смеси), всего 880 *г* **II**, по 15 *г* в 1 час. Через 2 часа после окончания добавления **II** р-р переносят в большую чашку и выпаривают при 70—75° до начала кристаллизации; выход **I** (95%-ной чистоты) 90%, т. пл. 151° (из CH_3COOH). В. Г.

9861. Трихлорметилфосфиновая кислота. Бенгелсдорф, Баррон (Trichloromethylphosphonic acid. Bengelsdorf Irving S., Barron Leonidas B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2869—2871 (англ.)

При кислотном гидролизе эфиров трихлорметилфосфиновой к-ты $CCl_3P(O)(OR)_2$ (**I**) ($R = CH_3$ и C_2H_5) получают $CCl_3P(O)(OH)_2$ (**II**) в виде дигидрата, а не моногидрата (Якубович А. Я., Гинзбург В. А., Макаров С. П., Докл. АН СССР, 1950, **71**, 303). Получены соли **II** с ароматич. аминами (АА) [перечисляются АА, т. пл. °С соли (с разл.]: $C_6H_5NH_2$, 262—263; *о*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 243 — 245; *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 254; *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (**III**), 254—255; $C_6H_5NHCH_3$ (**IV**), 224—225; $C_6H_5N(CH_3)_2$, 153—154, *n*-$ClC_6H_4NH_2$, 253—254; *n*-$BrC_6H_4NH_2$, 253—254; *о*-$H_2NC_6H_4NH_2$ (**V**), 220—221; *n*-$H_2NC_6H_4NH_2$ (**VI**), 360. Все соли моноаминов — кислые соли (за исключением соли из **III**). Со **II** реагируют 2 моля **V** и 1 моль **VI**. Из 0,15 моля $(CH_3O)_3P$ и 0,72 моля CCl_4 (кипячение 19 час.) получают **I** ($R = CH_3$), выход 69%, т. кип. 122°/18 *мм*, n_D^{25} 1,4659. 3 *г* **I** ($R = CH_3$) кипятят 7 час. с 25 *мл* воды и 25 *мл* конц. HCl; выход неочищ. **II** 94,5%, т. пл. 81—82° (из бзл., дигидрат). **IV** медленно добавляют к р-ру **II** в эфире и далее добавляют петр. эфир. Соль перекристаллизована из спирта. Аналогично получают другие соли **II** с АА и $H_3PO_4 \cdot 2C_6H_5NH_2$, т. пл. 182—183°. Соли **II** и АА гладко титруются р-рами щелочей. В. Г.

9862. Реакция борфторидов *м*- и *n*-фениленбисдиазония с треххлористым фосфором. Косоланов, Данкан (The reaction of *m*- and *p*-phenylene-*bis*-diazonium fluoborates with phosphorus trichlori-

de. Kosolapoff Gennady M., Duncan John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2419—2420 (англ.)

При р-ции борфторида *м*-фениленбисдиазония (I) и борфторида *n*-фениленбисдиазония (II) с PCl_3 (Doak G. O., Freedman L. D., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5658) вместо ожидаемых фенилендифосфиновых к-т получены *м*-$ClC_6H_4PO(OH)_2$ (III) и *м*-$FC_6H_4PO(OH)_2$ (IV) и соответственно *n*-$ClC_6H_4PO(OH)_2$ (V) и *n*-$FC_6H_4PO(OH)_2$ (VI). Суспензию 36,7 *г* I в 250 *мл* этилацетата обрабатывают 32,2 *мл* PCl_3 и 8 *г* CuCl и нагревают (50—60°, 2,5 часа), смесь охлаждают, добавляют 50 *мл* воды и перегоняют с водяным паром. Осадок отделяют и из р-ра выделяют III и IV (выход 10%, т. пл. 129—130°) при многократной перекристаллизации из р-ра HCl (к-ты). Аналогично проводят р-цию II с PCl_3 и продукт очищают на колонке дауэкс-50 с ионообменной смолой и выделяют V (выход 10%) и VI. В. Г.

9863. Новые фосфорсодержащие органические соединения. Себриан (Nuevos compuestos organicos de fosforo. Cebrián G. Ramón), An. Real soc. española fís. y quím. Ser. B., 1954, **50**, № 7-8, 673—678 (исп.)

С целью исследований инсектицидного действия получены диэтилфенилтиофосфат (I), этилдифенилтиофосфат (II), фенилэтиловый эфир (III), фенилизопропиловый эфир (IV) и фенилметиловый эфир фосфористой к-ты (V), дихлорангидрид *о*-хлорфенилового эфира (VI) и хлорангидрид ди-*о*-хлорфенилового эфира фосфористой к-ты (VII). Дихлорангидрид фенилового эфира фосфористой к-ты нагревают при 190—200° в течение 2 час. с небольшим избытком серы, получают дихлорангидрид фенилового эфира тиофосфорной к-ты (VIII), т. кип. 124°/18 *мм*. К смеси 9,2 *г* абс. спирта и 20 *г* безводн. пиридина добавляют по каплям 22,6 *г* VIII, через 1 час обрабатывают водой и эфиром, из эфирного слоя выделяют I, выход 50%, т. кип. 153°/16 *мм*. I получают также добавкой суспензии C_2H_5ONa в эфире VIII. Из хлорангидрида дифенилтиофосфорной к-ты получен II, выход 54%, т. кип. 220—230°/16 *мм*. Смесь PCl_3 и фенола оставляют при ~20°, затем нагревают на водяной бане до окончания выделения HCl, получают дихлорангидрид фенилового эфира фосфористой к-ты (IX), выход 46%, т. кип. 90—92°/11 *мм* и одновременно хлорангидрид дифенилового эфира фосфористой к-ты, выход 18%, т. кип. 172°/11 *мм*. К 23,62 *г* IX добавляют понемногу 16,8 *мл* абс. спирта и 8,2 *г* C_2H_5ONa, выделяют III, выход 90%, т. кип. 95°/13 *мм*; аналогично получают IV (в C_6H_6), выход 68,4%, т. кип. 97°13 *мм* и V, выход 81%, т. кип. 85°/13 *мм*. Подобно IX из PCl_3 и *n*-хлорфенола приготовлен дихлорангидрид *n*-хлорфенилового эфира фосфористой к-ты, т. кип. 118—120°/12 *мм*, одновременно образуется хлорангидрид ди-*n*-хлорфенилового эфира фосфористой к-ты, т. кип. 205—215°/12 *мм*; из PCl_3 и 2-хлорфенола получают VI, т. кип. 116—120°/13 *мм* и VII, т. кип. 205—210°/10 *мм*. Л. Я.

9864. Дополнение к изучению мышьяковых органических соединений. VII. Бисдиарсенодималоновая кислота (2,3,5,6-тетраарсенациклогексантетракарбоновая-1,1,4,4 кислота). Маркес, Маркес (Contribucion al estudio de los arsenicales organicos. VII. Acido bis diarseno di malonico (ciclo hexandiarseno 2,5 tetrametiloico 1,1,4,4). Marquez Anibal R., Marquez Maria Lydia B.), Anais. Assoc. quim. Argentina, 1954, **42**, № 3, 147—151 (исп.; резюме англ.)

При восстановлении диарсономалоновой к-ты (I) (Anais Assoc. duim. Argentina, 1940, **28**, 135) 4 молями $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ в кислой среде образуется α,α'-диарсенобисарсономалоновая к-та $H_2O_3AsC(COOH)_2As{=}{=}AsC(COOH)_2AsO_3H_2$ (II), при использовании 8 молей $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ образуется 2,3,5,6-тетраарсенациклогексантетракарбоновая-1,1,4,4 к-та (III). Получить бистетраарсенапроизводное (IV) не удалось. Смесь 4,5 *г* безводн. Na-соли I [или 7 *г* кристаллгидрата (см. ссылку выше)], 20 *мл* воды, 2,20 *мл* H_2SO_4 и 4,25 *г* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ оставляют на 3 дня, выделяют II. 27,4 *г* кристаллгидрата Na-соли I, 100 *мл* воды, 23 *г* H_2SO_4 и 34 *г* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ оставляют на 5 дней, получают III, выход 26%, т. разл. >165°. К р-ру 30 *г* As_2O_3 и 70 *г* KOH в 150 *мл* воды добавляют 15 *г* этилового эфира диброммалоновой к-ты, через 2 часа добавляют 70 *мл* H_2SO_4 и 40 *г* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ в 100 *мл* воды и через 2—3 дня получают II. Л. Я.

```
          As = As
         /       \
(HOOC)2C          C(COOH)2
         \       /
          As = As
                          III

     As = As = As = As
    /                 \
(HOOC)2C               C(COOH)2
    \                 /
     As = As = As = As
                          IV
```

9865. Нормальные алкоголяты пятивалентного тантала. Бредли, Уордло, Уитли (Normal alkoxides of quinquevalent tantalum. Bradley D. C., Wardlaw W., Whitley Alice Miss), J. Chem. Soc., 1955, March, 726—728 (англ.)

Взаимодействием пятихлористого тантала со спиртами и NH_3 синтезированы пентаалкоголяты тантала общей ф-лы $Ta(OR)_5$, где R = CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7 и *н*-C_4H_9. Алкоголяты представляют собой при ~20° бесцветные подвижные жидкости (за исключением $Ta(OCH_3)_5$, т. пл. 50°), быстро гидролизуются с образованием пятиокиси тантала, перегоняются в вакууме без разложения. Описаны свойства полученных соединений общей ф-лы $Ta(OR)_5$ (перечисляются R, т. кип. в °С/10 *мм*, мол. вес в C_6H_6 мол., вес в исходном спирте, степень полимеризации в C_6H_6, степень полимеризации в исходном спирте): CH_3, 189, 664, 404, 1,98, 1,20; C_2H_5, 202, 805, 725, 1,98, 1,78; *н*-C_3H_7, 232, 927, 809, 1,95, 1,70; *н*-C_4H_9, 256, 1102, 763, 2,02, 1,40. Эбулиоскопич. измерения показали, что все алкоголяты являются димерами в кипящем C_6H_6, а в исходном спирте они образуют комплексы, состав которых зависит от природы спирта. Авторы приписывают алкоголятам тантала 6-координационную структуру, основываясь на стереохимич. соображениях. Применявшаяся в работе аппаратура описана ранее (J. Chem. Soc., 1950, 3450; 1954, 1091). Определение тантала проводилось весовым методом в виде Ta_2O_5. Общий метод получения алкоголятов тантала заключается в прибавлении соответствующего спирта к суспензии пятихлористого тантала в C_6H_6 и последующей обработке избытком NH_3. NH_4Cl отфильтровывают и фильтрат упаривают в вакууме. Полученный алкоголят, свободный от хлора, обычно перегоняют в вакууме. Перечисляются R взятого ROH, кол-во ROH в *мл*, кол-во $TaCl_5$ в *г*, C_6H_6 в *мл*, выход $Ta(OR)_5$ в *г*, т. кип. в °С/0,2 *мм*: CH_3, 45,0, 17,0, 250, 13,9, 130; C_2H_5, 25,0, 10,0, 200, 11,0, 147; *н*-C_3H_7, 30,0, 10,0, 200, 10,5, 184; *н*-C_4H_9, 35,0, 10,0, 200, 13,0, 217. 50 *мл* спирта прибавляют к 5 *г* $TaCl_5$; после окончания выделения HCl р-р упаривают досуха при 90°/0,5 *мм*, получают 5,5 *г* кристаллич. в-ва триэтоксидихлортантала. Е. К.

9866. Фторолефины. V. Синтез 1,1-дифтор-3-метилбутадиена. Таррант, Аттавей, Лавлейс (Fluoroölefins. V. The synthesis of 1,1-difluoro-3-methylbutadiene. Tarrant Paul, Attaway John, Lovelace A. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 9, 2343—2345 (англ.)

При нагревании 1,1,1,3-тетрахлор-3-метилбутана (I) с HF вместо предполагаемого 1,3-дихлор-1,1-дифтор-3-

метилбутана (**II**) получен 1,1,1-трифтор-3-хлор-3-метилбутан (**III**). При проведении этой р-ции при низкой т-ре образуются 1,1,1-трихлор-3-метилбутен-2 (**IV**), при обработке которого с HF получается **III**; **IV** при гидролизе дает β-метилкротоновую к-ту (**V**). Взаимодействием **III** с C_2H_5ONa получен 1,1,1-трифтор-3-метилбутен-2 (**VI**), при окислении которого образуется трифторуксусная к-та (**VII**). На основании изученных превращений для объяснения необычного поведения **I** предложен следующий механизм р-ции: $(CH_3)_2 = CClCH_2CCl_3$ **I** $\rightarrow (CH_3)_2C = CHCCl_3$ **IV** $\xrightarrow{HF} (CH_3)_2C = CHCF_3$ **VI** $\xrightarrow{HCl} (CH_3)_2CClCH_2CF_3$ **III**. **II** был получен при хлорировании 1-хлор-1,1-дифтор-3-метилбутана (**VIII**), образующегося при р-ции 1,1-дихлор-2-метилбутена-1 (**IX**) с HF. Наряду с **II** был выделен 1,4-дихлор-1,1-дифтор-3-метилбутан (**X**). При хлорировании **II** и **X** образуется 1,3,4-трихлор-1,1-дифтор-3-метилбутан (**XI**), при обработке которого Zn получается 4-хлор-4,4-дифтор-2-метилбутен-1 (**XII**). При обработке **VIII** и **X** р-ром KOH в C_3H_7OH получают соответственно 1,1-дифтор-2-метилбутен-1 (**XIII**) и 4-хлор-1,1-дифтор-3-метилбутен-1 (**XIV**). Взаимодействием **II** с горячим $(н\text{-}C_4H_9)_3N$ получается 1-хлор-1,1-дифтор-3-метилбутен-2 (**XV**), нестойкий при ~20° и легко отщепляющий HCl при стоянии, а при обработке **II** $(н\text{-}C_4H_9)_3N$, нагретым до 180°, получают 1,1-дифтор-3-метилбутадиен (**XVI**). 208 *г* **I** и 38 *г* HF нагревают 4 часа в автоклаве при 130°, получают **III**, выход 40%, т. кип. 81—81,2°, n_D^{25} 1,3548, d_4^{25} 1,1518. К 1 молю **I** в медной колбе при 5° добавляют 42 *г* HF, оставляют нагреваться 15 час. до 20° и выдерживают при этой т-ре 1,5 часа, добавляют лед, продукт перегоняют с паром, получают 120 *г* **I** и 5 *г* **IV**, т. кип. 82°/91 *мм*, n_D^{29} 1,4724; 20 *г* **IV** кипятят с C_2H_5ONa (из 15 *г* Na и 250 *мл* сп.), фильтруют и вновь кипятят с р-ром 15 *г* KOH в 35 *мл* воды, получают **V**, т. пл. 67—68° (из воды); 217 *г* **IV** и 48 *г* HF нагревают в автоклаве 4 часа при 115°, получают 50 *г* **III**. К 50 *г* **III** прибавляют по каплям р-р 26 *г* KOH в 70 *мл* спирта, получают **VI**, выход 79%, т. кип. 49,5—50°, n_D^{25} 1,3296, d_4^{25} 1,0114; 46 *г* **V** окисляют щел. р-ром $KMnO_4$ (Henne и другие, J. Amer. Chem. Soc. 1945, **67**, 918), дистиллат нейтрализуют 20%-ным р-ром соды, упаривают досуха, экстрагируют спиртом и вновь упаривают досуха. Сухую соль нагревают с 25 *мл* H_2SO_4 и спиртом, получают этиловый эфир **VII**, с т. кип. 59—60°, n_D^{25} 1,3076; 470 *г* **IX** и 170 *г* HF нагревают при 110° 12 час., получают: 1,1,1-трифтор-3-метилбутан, выход 2,3%, т. кип. 37—38°, n_D^{25} 1,3226, d_4^{25} 0,9788; **VIII**, выход 60,3%, т. кип. 77°, n_D^{25} 1,3598; d_4^{25} 1,039 и 1,1-дихлор-1-фтор-3-метилбутан, выход 9,8%, т. кип. 112—113°, n_D^{25} 1,4158, d_4^{25} 1,101; 360 *г* **VIII** хлорируют 160 *г* Cl_2 при УФ-облучении. Из двух опытов получают 168 *г* **II**, т. кип. 56—59°/90 *мм*, n_D^{25} 1,3993, d_4^{25} 1,316, и 250 *г* **X**, т. кип. 73—76°/90 *мм*, n_D^{25} 1,4055; d_4^{25} 1,237; 111 *г* **II** хлорируют 42,6 *г* Cl_2 при УФ-облучении при 75—80°, получают 38 *г* **XI**, т. кип. 48,0—48,5°/10 *мм*, n_D^{25} 1,4311; d_4^{25} 1,3843; 267,5 *г* **X** хлорируют 107 *г* Cl_2, получают 77 *г* **XI**. ИК-спектры **XI**, полученного из **II** и **X** идентичны. 36 *г* порошка Zn, 3 *г* $ZnCl_2$ и 75 *мл* C_3H_7OH нагревают до кипения, добавляют по каплям еще 45 *г* **XI**; продукт отгоняют при 77—78°, получают **XII**, выход 56%, т. кип. 75,1—75,6°; n_D^{25} 1,3736; d_4^{25} 1,0831; 35 *г* **VIII** и р-р 28 *г* KOH в 200 *мл* C_3H_7OH нагревают и одновременно отгоняют продукт р-ции, получают **XIII**, выход 59%, т. кип. 27,8°, n_D^{25} 1,3300; d_4^{25} 0,8711; к кипящей смеси 300 *мл* C_3H_7OH и 56 *г* KOH прибавляют по каплям 92 *г* **X**. Олефин отгоняют при 85—95°, получают **XIV**, выход 11%, т. кип. 93,9°, n_D^{25} 1,3881; d_4^{25} 1,1255; к 112 *г* горячего $(н\text{-}C_4H_9)_3N$ прибавляют **II**, при 90—110° отгоняют **XV**, т. кип. 87°, n_D^{25} 1,3960, d_4^{25} 1,083. К 112 *г* $(н\text{-}C_4H_9)_3N$, нагретого до 180°, добавляют небольшими порциями **II**, отгоняют продукт при 40—50°, получают **XVI**, выход 27%, т. кип. 35,5°, n_D^{25} 1,3705, d_4^{25} 0,946. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 2127. Л. И.

9867. Галоидные соединения ферроцена. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Несмеянова О. А., Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 6 1099—1101

Изучено действие галоидов на ферроцен (**I**). При взаимодействии ртутных производных **I** (РЖХим, 1955, 21271) с J_2 и Br_2; получены иод- (**II**), бром- (**III**), дииод- (**IV**) и дибром-ферроцен (**V**). J_2 образует с **I** комплекс, содержащий 10 J_2, т. пл. 170—172°, при перекристаллизации из ацетона содержание J_2 уменьшается и образуется комплекс $I \cdot 3J_2$, т. пл. 125—130° (разл.), устойчив при хранении, не растворим в воде. При обработке водн. р-ром $Na_2S_2O_3$ оба комплекса количественно превращаются в **I**. При взаимодействии Br_2 с **I** в $CHCl_3$ или диоксане образуется коричневое в-во, частично растворимое в воде, при обработке $Na_2S_2O_3$ переходит в **I**, при высыхании самовозгорается. При нагревании **I** с Br_2 в CCl_4 образуется пентабромциклопентан, т. пл. 103—104°. Cl_2 при 20° разрушает **I**, при — 30° образуется темносерое в-во, полностью растворимое в воде, содержащее 26% Cl и переходящее в **I** под действием $Na_2S_2O_3$. **II** получен при постепенном приливании к горячему ксилольному р-ру хлористой ферроценилртути (**VI**) большого избытка р-ра J_2 в ксилоле. Сначала выпадает комплекс $VI \cdot 2J_2$, превращающийся затем в комплекс $II \cdot 2J_2$, разрушаемый обработкой р-ром $Na_2S_2O_3$ (2 раза по 1,5 часа). **II** экстрагируют эфиром, выход 64%, т. пл. 44—45° (из CH_3OH при охлаждении до —10°). Иод в **II** инертен в р-циях нуклеофильного обмена. Так, **II** не реагирует с р-рами CH_3COOK и KOH в CH_3OH при 100°. При повышении т-ры образуется **I** и происходит частичное обугливание. Попытки использовать Cu как катализатор были безуспешны. При взаимодействии **II** с Mg не удалось получить иодистый ферроценилмагний. **III** получен при растирании в ступке и дальнейшем 30 мин. кипячении диферроценилртути с избытком Br_2 в $CHCl_3$; выход **III** небольшой, т. пл. 30—31° (из CH_3OH при охлаждении до —10°). **IV** получен при 30 мин. кипячении ди(хлормеркур)ферроцена с избытком J_2 в $CHCl_3$. Образующаяся черная масса многократно экстрагируется горячим спиртом. Спирт. вытяжки обрабатывают р-ром $Na_2S_2O_3$, **IV** извлекают из осадка эфиром и очищают хроматографич. адсорбцией на силикагеле, выход 25%, n_D^{36} 1,682, d_4^{20} 2,286, d_4^{36} 2,262. **V** получен и очищен подобно **IV** (кроме экстракции спиртом, которая не проводилась). Сняты спектры поглощения **II**, **III**, **IV** и **V** в дихлорэтане, $\lambda_{макс}$ 435, 437, 438 и 438 μ соответств. Э. П.

9868. Циклопентадиенилкобальтдикарбонил. Фишер, Йира (Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl. Fischer E. O. von, Jira R.), Z. Naturforsch., 1955, **10в**, № 6, 355 (нем.)

Взаимодействием дициклопентадиенилкобальта с CO при 90—150° C и 200 *ат* получен циклопентадиенилкобальтдикарбонил (I) в виде красно-коричневой, легко летучей жидкости, т. кип. 139—140°/710 *мм* (разл.), т. пл. около — 22°. При т-ре > 20° отщепляет CO, на воздухе разлагается, растворим в органич. р-рителях. Р-ры I устойчивы при отсутствии O_2. В-во диамагнитно, $\varkappa^{291° К}_{мол} = -76 \cdot 10^{-6}$ *см³/моль*. Авторы рассматривают I как внутренний комплекс с электронной конфигурацией криптона, в котором все π-электроны пятичленного кольца, а также свободные пары электронов обеих молекул CO входят в электронную оболочку металла. Они считают также возможным получение $(C_5H_5)Co(CO)_4$. Ф. В.

9869. Органические дейтеросоединения. XII. Бензол-d_6. Литч (Organic deuterium compounds. XII. Benzene-d_6. Leitch L. C.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 8, 813—814 (англ.)

Описан способ получения C_6D_6 последовательным 4-кратным нагреванием сухого C_6H_6 (5 *мл*) с D_2O (10 *мл*) и Pd-чернью (0,3 *г*; приготовлена восстановлением PtO_2 дейтерием) в ампулах при 110° по 12 час.; дейтерирование проходит на 99,2%. C_6H_6 после каждого нагревания перегоняли в вакууме над дриеритом. Содерж. C_6D_6, C_6D_5H и $C_6D_4H_2$ (в моль.%): после 1 опыта 19,8, 42,7 и 37,6; после 2 опыта 65,6, 31,8 и 3,18, после 3 опыта 86,7, 12,0 и 2,4, после 4 опыта 95,24, 3,96 и 0. Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 40201. З. П.

9870. Упрощенный синтез $CH_3C^{14}O_2H$. Лампрехт Реберг (Eine vereinfachte synthese von $CH_3C^{14}O_2H$. Lamprecht Walther, Rehberg Heinz), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1955, **301**, № 1/2, 46—48 (нем.)

Описана простая установка для быстрого получения $CH_3C^{14}OOH$ (I), состоящая из газогенератора и реакционной трубки (РТ). В РТ, охлаждаемую жидким воздухом, помещают р-р 10 ммолей CH_3MgJ в абс. эфире; систему промывают N_2 и откачивают до давл. 0,1 *мм*; вводят в РТ $C^{14}O_2$, получаемую в газогенераторе осторожным прибавлением (5—10 мин.) 7 *мл* конц. H_2SO_4 к 985 *мг* $BaC^{14}O_3$ (активность 3 *мкюри*), и РТ запаивают. Реакционную массу расплавляют (— 10°) и, сильно встряхивая, выдерживают 10 мин. при ~ 20°; затем вновь замораживают, добавляют 5 *мл* 2 н. H_2SO_4 и после 10 мин. выдержки при ~ 20° I извлекают эфиром. Эфир. р-р экстрагируют р-ром NaOH, водн. р-р подкисляют и I для удаления J_2 перегоняют над Ag_2SO_4. Радиохим. выход I ~ 100%. Нейтр-цией I р-ром NaOH получ. $CH_3C^{14}OONa$. В. К.

9871. Синтез этаноламина-1-C^{14}. Дуглас, Бердитт (The synthesis of ethanolamine-1-C^{14}. Douglas D. E., Burditt Anna Mary), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 6, 1183—1184 (англ.)

$HOCH_2C^{14}H_2NH_2$ (I) получен по схеме: $NaC^{14}N + CH_2O + H_2O \rightleftarrows HOCH_2C^{14}N + NaOH \xrightarrow{C_6H_5COCl} C_6H_5COOCH_2C^{14}N$ (II) + NaCl; $C_6H_5COOCH_2C^{14}N \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5CH_2OH$ + I. Этот метод проще описанного ранее (РЖХимБх, 1955, 10041) и дает только первичный амин, меченный в одном, а не в обоих атомах углерода. II получен прибавлением 2,9 ммоля $NaC^{14}N$ в 0,5 *мл* воды к р-ру 0,24 *мл* 37%-ного CH_2O, через 1 час 2,6 ммолей C_6H_5COCl, через 3 часа (все операции при 0°) 3 *мл* 5%-ного $NaHCO_3$ и длительным извлечением эфиром. Эфирный р-р II прибавлялся к 3,5 *мл* эфирного р-ра $LiAlH_4$ (2,6 *ммоля/мл*), реакционная масса разлагалась 30 *мл* воды, эфир испарялся, водн. слой насыщался CO_2, отделялся от $Al(OH)_3$ и после прибавления 1 *мл* $CH_2(OH)CH_2OC_4H_9$ (III) и 5 *мл* 0,5 н. NaOH (I) отгонялся с водой. Прибавление III и отгонка повторялись 4 раза. Отгоны подкислялись HCl и упаривались досуха. Выход хлоргидрата I 30,9% (считая на $NaC^{14}N$) с т. пл. 79,8—82° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.). Продукт, как это показала радиография хроматограммы на бумаге, не содержит радиоактивных загрязнений. И. Г.

9872. Синтез толуола и бензола, меченных углеродом C^{14} в ядре. Савушкина В. И., Сявцилло С. В., Терентьев А. П., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 6, 1139—1142

Толуол (I) и бензол (II), меченные в ядре C^{14}, получены по схеме: $CH_2(CH_2CH_2Br)_2$ (III) $\xrightarrow{Mg}$ $CH_2(CH_2CH_2MgBr)_2$ (IV) $\xrightarrow{CH_3C^{14}OOC_2H_5\ (V)}$ $\overline{CH_2(CH_2)_4C^{14}}$(OMgBr)$CH_3$ ⟶ $\overline{CH_2(CH_2)_4C^{14}}(OH)CH_3$ (VI) ⟶ $\overline{CH_2(CH_2)_3CH = C^{14}}CH_3$ (VII) → I $\xrightarrow{KMnO_4}$ $\overline{CH = CHCH = CHCH = C^{14}}$ — COOH (VIII) → II. К IV, полученному нагреванием (3 часа) 0,35 моля Mg и 0,16 моля III в 130 *мл* абс. эфира, прибавляют по каплям 0,11 моля V (см. Андрианова Т. И., Андреева Е. А., Докл. АН СССР, 1952, **86**, № 5, 945) (активность 1,38 *мкюри*). После кипячения 3 часа, продукт р-ции разлагают при охлаждении 200 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и VI извлекают эфиром; выход VI 51,2—61,0% (по активности V), т. кип. 60—61°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4558, d_4^{20} 0,9194. Дегидратация VI проводилась кипячением 8 час. смеси 0,069 моля VI (активность 2,30 *мкюри*), 0,10 моля щавелевой к-ты и 5 *мл* воды; выход VII 70,8—87,6% (по VI), n_D^{20} 1,4502, d_4^{20} 0,809. Дегидрирование VII при 300° на 5%-ном Pt/C дает I с выходом 86,5—96%, n_D^{20} 1,4955, d_4^{20} 0,8660. Общий радиохимич. выход I 40—47% (по V). II получают, окисляя I избытком водн. р-ра $KMnO_4$ в VIII (выход 66—72%, т. пл. 122°) и декарбоксилируя VIII (0,041 моля) кипячением с 10 *мл* хинолина 0,5 *г* CuO в течение 6—7 час. в колбе, заполненной стеклянной ватой. Радиохимич. выход II 53—64% по I и 21—25% по V, n_D^{20} 1,5030, d_4^{20} 0,874. В. К.

9873 Д. Экспериментальное исследование изопропилхлорида. Эрфурт (Experimentelle Untersuchungen über Isopropylchlorid. Erfurth Klaus-Dietrich. Diss., Med. Ak. Düsseldorf, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 19, 1547 (нем.)

9874 Д. Некоторые вопросы химии простых эфиров. Плац (Beiträge zur Chemie der Äther. Platz Rolf. Diss., Math.-naturwiss. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 5, 362 (нем.)

9875 Д. О синтезе алифатических диальдегидов с разветвленной цепочкой. Бейер (Über die Synthese verzweigter aliphatischer Dialdehyde. Beyer Ernst. Diss., Math.-naturwiss. F., Göttingen, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 1, 63 (нем.)

9876 Д. Самоокисление ненасыщенных жирных кислот. Роте (Zur Autoxydation ungesättigter Fettsäuren. Rothe Manfred. Diss., Math.-naturwiss. F., Leipzig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 9, 655 (нем.)

9877 Д. Попытки синтеза *цис-цис*-α,α′-диметоксимуконовой кислоты. Бле (Versuche zur Synthese der *cis-cis*-α-α′-Dimethoxymuconsäure. Bleh Otto. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 221 (нем.)

9878 Д. О продуктах, образующихся при фотосенсибилизированном самоокислении циклогексадиена-1,3

и циклопентадиена. Вильмунд (Über die durch photosensibilisierte Autoxydation von Cyclohexadien-(1,3) und Cyclopentadien entstehenden Produkte. Willmund Wolf-Dieter. Diss., Math.-naturwiss. F., Göttingen, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 1, 76 (нем.)

9879 Д. **Конъюгированное присоединение *трет*-бутилмагнийхлорида к коричному альдегиду и α, β, β-трифенилакрилофенону.** Краймен (The conjugate addition of *t*-butylmagnesium chloride to cinnamaldehyde and α, β, β-triphenylacrylophenone. Krimen Lewis Irvin. Doct. diss., Univ. Illinois, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 1, 39 (англ.)

9880 Д. **Исследования в области синтеза многоядерных гидроароматических кетонов.** Татевосян Г. Т. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, Ереван, 1955

9881 Д. **Изучение реакций окисления, в частности окисления фуранов и альдегидов.** Эрбрих (Studien über Oxydationen insbesondere von Furanen und Aldehyden. Erbrich Benno. Diss., Math.-naturwiss. F., Göttingen, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 1, 65 (нем.)

9882 Д. **К химии фурокумарина.** Целе (Zur Chemie der Furocumarine. Zehle Aribert. Diss., Techn. H., Braunschweig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 9, 657 (нем.)

9883 Д. **О поведении метилового эфира N-метилпиридинкарбоновой кислоты.** Бизольд (Über das Verhalten der Methylester der N-Methyl-Pyridincarbonsäuren. Biesold Dietmar. Diss., Med. F., Leipzig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 9, 614 (нем.)

9884 Д. **О восстановлении диазотированных 2-аминотиазолов.** Древс (Über die Reduktion diasotierter 2-Amino-thiazole. Drews Harald. Diss., Math.-naturwiss. F., Greifswald, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 1, 65 (нем.)

9885 Д. **О продуктах превращения 2,7-диметил-9-метилентиоксантена и о солях 2,7-диметилтиоксантилия.** Краусс (Über Umwandlungsprodukte des 2,7-Dimethyl-9-methylen-thioxanthens und über 2,7-Dimethyl-thioxanthyliumsalze. Krauss Walter. Diss., Naturwiss. F., Göttingen 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 1, 69 (нем.)

9886 Д. **О пара-алкоксифенилированных гетероциклических соединениях.** Бланке (Über para-alkoxyphenylierte heterocyclische Verbindungen. Blanke Hans-Joachim. Diss. Math.-naturwiss. F., Halle, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 1, 63 (нем.)

См. также: раздел *Промышленный органический синтез* и рефераты: Общие методы 10836, 11623. Соединения алифатич. 9090, 9581, 9679, 9959, 9962, 10008, 10321, 10639, 10662, 11442; алициклич. 9960, 10324, 10351, 10352, 11048; ароматич. 9678, 9955, 9964, 10016, 10810, 10811, 1081., 10814, 10815, 10816, 10817, 10820, 10821, 10823, 10829, 10834, 10839, 10931—10937, 10939—10945, 11024, 11047, 11049, 11123, 11166; гетероциклич. 9054, 9577, 9667, 9970, 10919, 10321, 10830, 10831, 10937, 10946—10957, 11008—11011; 4000Бх, 4026Бх; элементорганич. 9079, 10039, 10326; с мечеными атомами 3096Бх

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

9887. **Выделение маннита из ламинарина.** Пит, Уилан, Лоли (Isolation of mannitol from laminarin. Peat Stanley, Whelan W. J., Lawley H. G.), Chemistry and Industry, 1955, № 2, 35—36 (англ.)

Из парц. кислотного гидролизата нерастворимого (А) полисахарида из ламинарина (I) было выделено три дисахарида: ламинарибиоза, генциобиоза и невосстанавливающий дисахарид (II). Последний построен главным образом—а может быть, нацело—из 1-β-глюкозилманнита, идентичного с II, выделенным из водн. экстракта *Fucus vesiculosus* (РЖХим, 1954, 28846, 41232). Из моносахаридной фракции гидролизата I выделен маннит, который, повидимому, содержится и в растворимом (Б) полисахариде из I. Молярное соотношение II и глюкозы в А и Б—1 : 57 и 1 : 37 соответственно. Е. А.

9888. **Направление раскрытия кольца в 2,3-ангидросахарах.** Куксон (The direction of ring-opening of 2.3-anhydrosugars. Cookson R. C.), Chemistry and Industry, 1954, № 8, 223—224 (англ.)

Автор полемизирует с Ньютом (РЖХим, 1954, 39528) и возражает против точки зрения, что направление раскрытия кольца в 2,3-ангидросахарах определяется главным образом взаимодействием не связанных между собою атомов. Исключения из правила Фюрста и Платнера (РЖХим 1953, 6363), приведенные Ньютом, наблюдавшиеся при кислотном расщеплении 2,3-ангидросахаров, на самом деле находятся в согласии с этим правилом, если его толковать в свете следующих положений: 1) бензилиденовое кольцо в 4 : 6-бензилиден-2 : 3-ангидропиранозах расщепляется раньше ангидрокольца; 2) в 2,3-ангидридах моноциклич. пираноз направление раскрытия кольца определяется притяжением электронов ацетальной группой: раньше разрывается $C_{(3)}$—О-связь; 3) стереохимия раскрытия кольца зависит от стереоэлектронных факторов: первичный продукт представляет собою осевой изомер; 4) последний не обязательно образуется в своей наиболее устойчивой форме, но может переходить в эту форму. Е. А.

9889. **Конформации циклических ацеталей.** Милс (Conformations of cyclic acetals. Mills J. A.), Chemistry and Industry, 1954, № 22, 633—634 (англ.)

Изучение строения циклич. ацеталей сахаров и сахаро-спиртов показало, что их структуры находятся в соответствии со структурами, предсказываемыми на основании метода конформационного анализа. В некоторых случаях конформационный анализ позволяет предсказать пространственное строение там, где это невозможно на основании эмпирич. правил. Исследование образования ацетальных шестичленных колец показывает, что 1,3-диоксановые кольца существуют главным образом в устойчивой конформации, сходной с циклогексаном. Предпочтительное образование β-С- и β-колец (см. РЖХим, 1953, 6363) соответствует положению, что группы, занимающие большой объем, преимущественно располагаются в экваториальных (*Э*) положениях; в β-Т кольцах должна существовать по крайней мере одна аксиальная (А) группа. Одна А-ОН-группа имеется во многих соединениях, напр. в 2,4-метиленсорбите. Относительная устойчивость некоторых 2,4; 3,5-диацеталей гекситов указывает, что они конформационно-аналогичны производным *цис*- и *транс*-декалинов. В 2,4; 3,5-диметилен-D-манните (I) имеется *цис*-сочленение. I устойчив, так как обе CH_2OH-группы могут быть *Э*. В 2,4; 3,5-диметиленаллите (II, R = H) имеется *транс*-сочленение, II устойчив, так как в нем обе CH_2OH-группы жестко удерживаются в *Э*-положении. Неизвестный 2,4; 3,5-диметилендульцит (III) должен быть неустойчив, потому что *транс*-сочленение жестко удерживает обе CH_2OH-группы в А-положении. Предполагается, что в 5- и 6-членных ацеталях, производных CH_3CHO, C_6H_5CHO радикалы занимают *Э*-положения и не все предсказываемые классич. теорией

изомеры могут быть получены. Исключениями являются метилдибензилиден-α-D-маннопиранозид (IV, R = OCH_3) и соответствующее производное стирацита (IV, R = H). При ацетонировании 5-членные кольца образуются легче 6-членных, однако для 1,5-дибензоилрибита и 1,6-дибензоилаллита существует конкуренция между 5-членным кольцом неблагоприятного α-С-типа и 6-членным изопропилиденовым кольцом с четырьмя Э и одной А группами. последняя группировка более

благоприятна, благодаря чему возможно образование некоторого кол-ва 2,4-изопропилиденового производного. 2,4; 3,5-диизопропилиден-1,6-дибензоилаллит (дибензоат II, R = CH_3) с двумя А-CH_3-группами может конкурировать с 2,3;4,5-дикеталем (два α-С-кольца). Образование диизопропилиденового производного 1,6-дибензоилманнита должно быть затруднено, так как обе возможности неблагоприятны. Устойчивость 7-членного кольца в 1,3;2,5;4,6-триметиленманните (V, R = H) может быть связана с ангулярной *транс-анти-транс*-структурой. Волемит должен дать аналогичный 2,4;3,6;5,7-триацеталь (V, R = CH_2OH), в нем содержится одна Э-CH_2OH-группа. Е. А.

9890. **Первые стадии образования редуктонов из гексоз. Эйлер, Хассельквист, Хансхофф** (Vorstufen der Redukton-Bildung aus Hexosen. Euler Hans von, Hasselquist Hans, Hanshoff Gunnar), Arkiv kemi, 1954, 6, № 44, 471—475 (нем.)

Проведены опыты определения скорости обесцвечения реактива Тильманса (I) р-рами глюкозы (II), галактозы (III), фруктозы (IV) и диоксиацетона (V) при pH 13—14 (устанавливается при добавлении р-ра NaOH или $Ba(OH)_2$). В отличие от редуктонов указанные соединения начинают восстанавливать I только при pH 12. В этих условиях в течение первых 2 мин. редуктон триозы не образуется. На основании зависимости времени обесцвечивания I от pH вычислено, что при pH 13,5 II и III содержат менее 1% ендиола, IV — в 3—5 раза больше. Приведены УФ-спектры щел. р-ров III и IV (максимумы в обоих случаях при pH 11 266 *мμ*, pH 1 290 *мμ*); вычисленное из них содержание редуктона в р-ре совпадает с результатами, полученными титрованием I. Каталитич. действие Cu^{2+} на р-цию II с NaOH не увеличивается после 1 часа, в течение которого абсорбционный максимум при 280 *мμ* повышается почти на 100%. В умеренно щел. р-рах (0,1—1 н.) гексозы через короткое время показывают абсорбционные максимумы, частично обусловленные образованием редуктона триозы. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1956, 687. В. З.

9891. **Превращения D-глюкозы в аммиачном растворе. Грефе** (Umlagerung der D-Glukose in ammoniakalischer Lösung. Graefe Gerd), Stärke, 1954, 6, № 9, 209—214 (нем.; резюме англ.)

Разбавленный р-р NH_3 действует на глюкозу (I, подобно другим разб. щелочам, например $Ca(OH)_2$, т. е. I подвергается эпимеризации. 10%-ный р-р I в 3%-ном р-ре NH_3 через 4 часа (50°) показывает наивысшее содержание фруктозы (II) 23%; в 0,5%-ном р-ре $Ca(OH)_2$ в тех же условиях содержание II 23,6%; при 75° соответствующие цифры составляют 45 мин.— 19,6% и 2 часа — 24,6%. Приведены графики зависимости содержания продуктов превращения I (II и несбраживаемых кетоз) от времени действия. Предложен механизм известного превращения I и II в глюкозамин в аммиачном р-ре: присоединение NH_3 к енольной форме сахара, отщепление воды с образованием имина, перегруппировка в амин, причем у $C_{(1)}$ возникает снова альдегидная группа. Предполагается, что промежуточная енольная форма может иметь значение не только in vitro, но и для биохимич. превращений, происходящих в организме. Из обработанного NH_3 или $Ca(OH)_2$ р-ра I получена через фруктозат Ca кристаллич. II (1—2 *г* из 150 *г* I) по методу, аналогичному методу выделения II из сахарозы и мелассы (Rohrlich M., Tödt F., Chem. Ztg., 1950, 74, 750, 758). Дается краткий обзор работ по эпимеризации сахаров под действием щелочей. В. З.

9892. **О замещении тозилоксигрупп на ацетоксигруппы в полиоксисоединениях. Новый способ получения производных L-идозы из D-глюкозы. Варга** (Über die Substitution von Tosyloxy-Gruppen durch Acetoxy-Gruppen in Polyoxy-Verbindungen. Eine neue Darstellungsweise von l-Idose-Derivaten aus d-Glucose. Vargha L.), Chem. Ber., 1954, 87, № 9, 1351—1356 (нем.)

Изучены условия замещения тозилоксигрупп (I) на ацетоксигруппы (II) в ряду сахаров. Установлено, что I, связанные с С-атомами, участвующими в образовании кольца, в условиях опыта вполне устойчивы, тогда как I, связанные с С-атомами боковой цепи кольца фуранозы, могут быть замещены на II. Разработан препаративный путь превращения D-глюкозы в L-идозу (III). Последняя при хранении как в кислой, так и в нейтр. среде, постепенно превращается в L-сорбозу (IV). Обсуждаются причины малой устойчивости III. Р-р 6,6 *г* 1,2-изопропилиден-L-ксилофуранозы и 20 *г* толуолсульфохлорида в 30 *мл* пиридина выдерживают 2 дня (~ 20°), выливают в ледяную воду, извлекают эфиром; выход 1,2-изопропилиден-3,5-дитозил-L-ксилофуранозы (V) 13 *г*, т. пл. 90—91° (из сп.), $[\alpha]^{20}_D + 34,1°$ (*c* 2,99; хлф.). 4,98 *г* V кипятят 8 час. с 3,92 *г* CH_3COOK в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выпаривают в вакууме, растворяют в воде, извлекают эфиром; выход 5-ацетил-1,2-изопропилиден-3-тозил-L-ксилофуранозы 2 *г*, т. пл. 84—85° (из сп.), $[\alpha]^{20}_D + 31,6°$ (*c* 2,34; хлф.). 17,2 *г* 1,2-изопропилиден-6-бензоил-5-тозил-D-глюкофуранозы кипятят 8 час. с 140 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 13 *г* CH_3COOK, обрабатывают, как описано выше. Полученный продукт (10 *г*) содержит S: его обрабатывают в тех же условиях 6 *г* CH_3COOK и 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$; выход 3,5-диацетил-1,2-изопропилиден-6-бензоил-L-идофуранозы (VI) 50%, т. пл. 121—122° (из сп.), $[\alpha]^{20}_D - 19,6°$ (*c* 2,81, хлф.). 3-ацетил-1,2-изопропилиден-5-тозил-6-бензоил-D-глюкофураноза (в оригинале «пираноза». *Прим. реф.*) в тех же условиях также дает VI. 60 *г* 1,2-изопропилиден-5-,6-дитозил-D-глюкофуранозы кипятят 8 час. с 47 *г* CH_3COOK и 600 *мл* $(CH_3CO)_2O$; после описанной выше обработки водн. р-р извлекают $CHCl_3$, р-ритель удаляют в вакууме, остаток (содержит S) повторно обрабатывают 460 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 36,5 *г* CH_3COOK; получают сироп, кристаллизующийся при 0°; выход 3,5,6-триацетил-1,2-изопропилиден-L-идофуранозы 60%, т. пл. 95—96° (из сп.), $[\alpha]^{20}_D$ 0° (*c* 3,21; хлф.). Р-р 10 *г* 1,2-изопропилиден-L-идофуранозы (Meyer A. I., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1946, 29, 152) в 0,1 н. H_2SO_4 помещают в мерную колбу, выдерживают при 50° до установления постоянной восстанавливающей способности (8 час.) $[\alpha]^{20}_D - 17,2°$ (*c* 3,64; кислый р-р); нейтрализуют $BaCO_3$, фильтрат упаривают в вакууме при 40°. Полученный сироп трижды последовательно извлекают абс. спиртом (по 20 *мл*), выпаривают в вакууме, остаток

растворяют в 50 *мл* абс. спирта, через 20 час. фильтруют, снова выпаривают и высушивают в вакууме над P_2O_5 (сироп), $[\alpha]_D^{20} - 17{,}4°$ (*c* 3,64; вода) Свежеприготовленная III хроматографически однородна, R_f 1,450, по отношению к D-глюкозе. После нескольких дней хранения хроматография сиропа на бумаге дает второе пятно, отвечающее IV. Через 75 дней из исходного сиропа III выделено 2 *г* IV. Е. А.

9893. Хлоргидрат 4-метил-D-галактозамина (хлоргидрат 2-амино-2-дезокси-4-метил-D-галактозы). Джинлоз, Стоффин (4-O-methyl-D-galactosamine hydrochloride (2-amino-2-deoxy-4-O-methyl-D-galactose hydrochloride). Jeanloz Roger W., Stoffyn Pierre J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5682—5684 (англ.)

Синтезирован 4-метил-α-D-галактозамин (2-амино-2-дезокси-4-метил-α-D-галактоза) (I) из 1,6; 2,3-диангидро-β-D-талопиранозы (II). Путем метилирования I CH_3J и Ag_2O в ацетоне (кипячение на водяной бане в течение 16 час. в отсутствие влаги) и хроматографич. разделения продуктов р-ции на кремневой к-те (р-рители: смеси C_6H_6) получена 1,6; 2,3-диангидро-4-метил-β-D-талопираноза (III), выход 78%, т. пл. 51° (из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{27} - 104°$ (*c* 4,7; CH_3OH). Из 1,67 *г* III действием конц. р-ра NH_3 (100°, 30 час. в запаянной трубке) получено 0,365 *г* 2-амино-1,6-ангидро-2-дезокси-4-метил-β-D-галактопиранозы (IV), т. пл. 95—96° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{22} - 37°$ (*c* 0,92; вода). Остаток после выпаривания маточного р-ра ацетилирован $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N и дал 0,72 *г* 2-ацетамидо-3-ацетил-1,6-ангидро-2-дезокси-4-метил-β-D-галактопиранозы (V), т. пл. 231—233° (из сп.), $[\alpha]_D^{23} - 57°$ (*c* 1,2; хлф.); из маточного р-ра хроматографированием на кремневой к-те (вымывание смесью этилацетат-ацетон; 2:1) получено еще 0,4 *г* V; общий выход производных I (IV и V) 52%; последующим вымыванием смесью тех же р-рителей (1 : 1) получено 0,7 *г* кристаллич. в-ва, вероятно, 3-ацетамидо-2-ацетил-1,6-ангидро-3-дезокси-4-метил-β-D-идопиранозы. Гидролизом 0,3 *г* V 15 *мл* 2,5 н. HCl (100°, 24 часа в запаянной трубке) получен кристаллич. хлоргидрат I (VI), выход 53%, разлагается выше 178° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]_D^{24} + 125°$ (10 мин.) → + 100° (17 час.; *c* 1,09; вода). Из VI получены кристаллич. производные I: 1) N-2′-оксинафтилиден-1, т. пл. 207—209° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_{5461}^{27} + 187°$ (7 мин.) → + 168° (20 час.; *c* 1,40; CH_3OH); 2) метил-2-ацетамидо-3,6-диацетил-2-дезокси-4-метил-α-D-галактопиранозид, т. пл. 114—115° (из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{25} + 82°$ (*c* 1,30; хлф.); 3) метил-2-ацетамидо-2-дезокси-4-метил-α-D-галактопиранозид, т. пл. 241—242°, $[\alpha]_D + 147°$ (*c* 0,52; CH_3OH). Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1955, 14063; 14064. Н. М.

9894. О горчичномасляных глюкозидах. Сообщение IX. Горчичномасляный глюкозид «глюкоиберин» и горькое вещество «ибамарин» из *Iberis amara* L. Шульц, Гмелин (Das Senfölglucosid «Glucoiberin» und der Bitterstoff «ibamarin» von *Iberis amara* L. (Schleifenblume). IX. Mitteilung über Senfölglukoside. Schultz Otto-Erich, Gmelin Rolf.), Arch. Pharmazie, 1954, 287/59, № 7, 404—411 (нем.)

Из сгущенного метанольного экстракта обезжиренных петр. эф. и $CHCl_3$ семян *Iberis amara* L. кристаллизуется глюкоиберин $C_{11}H_{20}O_{10}NS_3K$ (I); из маточного р-ра I осаждается спиртом. I может быть очищен хроматографированием на кислом Al_2O_3 с вымыванием 0,1 н. KOH. Общий выход I 1,4%, т. пл. 142—144° (из 80%-ного сп.), $[\alpha]_D^{20} - 55°{,}3$ (вода). Строение I, повидимому, $CH_3SOCH_2CH_2CH_2NC(OSO_3K)S \cdot C_6H_{11}O_5 \cdot H_2O$. Расщепление I мирозиназой дает глюкозу, $KHSO_4$, S и иберин (II) — смесь нитрила и горчичного масла. Приведены ИК-спектры I и II. Из $CHCl_3$-экстракта семян петр. эф. осаждается горький глюкозид ибамарин, выход 0,4%, т. пл. 130° (нерезко, из сп. + петр. эф.). Обнаружены также 3 флуоресцирующих в-ва, близких к синапину. Сообщение VIII см. РЖХимБх, 1955, 11832. Я. Х.

9895. Напряжение в структурах терпенов. Суонн (Strain in terpene structures. Swann G.), Chemistry and Industry, 1954, № 49, 1516 (англ.)

Близость величин теплот сгорания трициклена (I) и камфена (II) позволила предположить, что I и II каталитически не могут быть превращены друг в друга; это подтверждено и некоторыми другими р-циями. Следовательно, устойчивость I и II одного и того же порядка (это сообщение вызвано опубликованием статьи (РЖХим, 1955, 9000), касающейся напряжения в терпенах). Е. С.

9896. Изомерия семикарбазонов *d*-фенхона. Бадош (Isomérie des semicarbazones de *d*-fenchone. Badoche Marius), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 519—520 (франц.)

Установлено, что *d*-фенхон (I) дает *син*-(II) и *анти*-(III) семикарбазоны, последний до сих пор не был описан. В уксуснокислой среде III с выходом 97% изомеризуется в II, в то время как II в этих условиях изомеризуется только на 3% в III. Исходный I, т. пл. 6°, n_D^{18} 1,4625, *d* 0,945, α_D 59,50° (без р-рителя), $[\alpha]_D$ 63°, $[\alpha]_D$ 68,5° (6%-ный р-р в CH_3COOH), $[\alpha]_D$ 69,2° (7,5%-ный р-р в сп.). II и III (длительность выпадения 2 месяца) разделены на основании различной растворимости в спирте и эфире. II, т. пл. 190°. $[\alpha]_D$ 43,5° (*c* 0,045; в сп.), $[\alpha]_D$ 48° (*c* 0,045; в CH_3OH), $[\alpha]_D$ 63° (*c* 0,035, в CH_3COOH); $[\alpha]_D$ при определении в р-ре CH_3COOH за 432 мин., в результате изомеризации II в III, увеличивается до 70°, после чего остается постоянным. После кристаллизации II из маточных р-ров выделяют ~2% III, т. пл. 160°, $[\alpha]_D$ 132,5° (2,5%-ный р-р в сп.), $[\alpha]_D$ 149° (3,2%-ный р-р в CH_3COOH); в результате изомеризации III в р-ре CH_3COOH в II $[\alpha]_D$ уменьшается за 2880 мин. до 70°, после чего остается постоянным. При гидролизе II и III при помощи HCl (к-та) с одновременной отгонкой с водяным паром получают I, выход 93%. Е. С.

9897. Некоторые хлорпроизводные норборнана (бицикло-[2,2,1]-гептана). Робертс, Джонсон, Карбони (Some chlorine derivatives of norbornane (bicyclo-[2, 2, 1]-heptane). Roberts John D., Johnson Frederick O., Carboni Rudolph), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5692—5699 (англ.)

Конденсацией циклопентадиена (I) с *транс*-дихлорэтиленом (II) получен *транс*-5,6-дихлорнорборнен (III). Из I и *цис*-дихлорэтилена (IV) получен *эндо-цис*-5,6-дихлорнорборнен (V) наряду с небольшим кол-вом III. Гидрированием III и V превращены, соответственно, в *транс*-2,3-дихлорнорборнан (VI) и *эндо-цис*-2,3-дихлорнорборнан (VII), которые с Zn в кипящем CH_3CONH_2 дают норборнен (VIII). Кипячение VI и VII с р-ром KOH в CH_3OH или спирте приводит к 2-хлорнорборнену (IX), строение которого подтверждено окислением $NaMnO_4$ в *цис*-циклопентандикарбоновую-1,3 к-ту (X) и гидролизом в норкамфору (XI). Кипячением с водой III и VI превращены, соответственно, в 3,5-диоксинортрициклен (XII) и анти-7-хлорэкзо-2-норборнеол (XIII), окисляемый $NaMnO_4$ в *транс*-2-хлор-*цис*-циклопентандикарбоновую-1,3 к-ту (XIV). При хлорировании VIII дает нортрициклилхлорид (XV), который при кипячении с водой переходит в нортрицикланол (XVI) и *син*-

7-*экзо*-дихлорнорборнан (?) (**XVII**). Гидролизом **XVII** получен *син*-7-хлор-*экзо*-2-норборнеол (**XVIII**), окисляемый $NaMnO_4$ в *цис*-2-хлор-*цис*-циклопентандикарбоновую-1,3 к-ту (**XIX**), и идентичный продукту присоединения HOCl к **VIII**. *Син*- и *анти*-7-хлорнорборнены (**XX** и **XXI**), полученные соответственно пиролизом 2-нафтоатов **XVIII** (**XXII**) и **XIII** (**XXIII**), дают при гидрировании 7-хлорнорборнан (**XXIV**), а при окислении соответственно **XIX** и **XIV**. Строение **XIII** и **XVIII** подтверждено измерением их дипольных моментов. 1,35 моля **I** и 2,15 моля **II** дают при нагревании (190—195°, 24 часа) **III**, выход 34%, т. кип. 76—78°/18 *мм*, n_D^{25} 1,5101, d_4^{15} 1,2467, μ 2,14 *D*, ε 2,272. 2,7 моля **I**, 4,2 моля **IV** и 0,1 *г*. гидрохинона нагревают 17 час. при 190° и получают **III**, выход 14 *г* и **V**, выход 8% (считая на **I**), т. пл. 76—77° (из гексана при —75°, после кипячения с водой), n_D^{25} 1,49728, d_4^{25} 0,87246, μ 3,15 *D*, ε 2,273. 0,11 моля **V** в 100 *мл* этилацетата гидрируют с 0,25 *г* PtO_2 в **VII**, выход 90%, т. кип. 98—105°/13—14 *мм*, т. пл. 74—77°. В тех же условиях **III** дает **VI**, выход 85%, т. кип. 85—86°/18 *мм*, n_D^{25} 1,5015. 0,02 моля **VII**, 0,03 *г-атома* Zn-пыли и 15 *г* CH_3CONH_2 кипятят 12 час. и получают **VIII**, выход 40% (после возгонки). Кипячением (4 часа) 10 *г* **VI**, 4,7 *г* Zn-пыли и 15 *г* CH_3CONH_2 получают **VIII** с выходом 31%. 0,05 моля **VII** и 90 *мл* 20%-ного р-ра KOH в CH_3OH нагревают 25 час. при 85°, разбавляют водой и экстрагируют 7 час. эфиром, выход **IX** 9%, т. кип. 50—54°/41 *мм*, n_D^{25} 1,4875. Аналогично из **VI** получают **IX** с выходом 21%, ИК-спектр 6,3 μ. Окисление **IX** $NaMnO_4$ приводит к **X**, т. пл. 118—120°. При гидролизе (75 *мл* воды. 250°, 18 час) 8 *г* **IX** дают **XI**, выход 55%, т. пл. 90—94° (неочищ.), n_D^{25} 1,4875. Кипячением 51 час 0,09 моля **III** и 7 *г* Li_2CO_3 в 100 *мл* воды получают **XII**, выход 37%, т. пл. 161—163° (из бзл.). В аналогичных условиях (кипячение 5 дней) 1,2 моля **VI** дают **XIII**, выход 55%, т. кип. 112—128°/25 *мм*, т. пл. 79—83°; α-нафтилуретан, т. пл. 138—139° (из бзл.-гексана); *п*-фенилазобензоат, т. пл. 137,5—139° (из водн. сп.) и кетон $C_7H_{10}O$, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 96—97,5° (из водн. сп.). К смеси 0,1 моля **XIII**, 40 *мл* *н*-пентана, 0,13 моля KOH и 200 *мл* воды прибавляют при охлаждении (20 мин.) р-р 0,34 моля $NaMnO_4 \cdot 3H_2O$ и 0,16 моля KOH в 475 *мл* воды. Через 30 мин. избыток $NaMnO_4$ восстанавливают SO_2, подкисляют смесь 50%-ной H_2SO_4 до pH 2—3 и экстрагируют эфиром, получают **XIV**, выход 40%, т. пл. 154—155,5° (из эф.-пентана), ди-(*п*-бромфенациловый) эфир, т. пл. 214—216° (из ацетона). Р-р 150 *г* **VIII** в 400 *мл* *н*-пентана насыщают при —75° Cl_2, затем смесь нагревают до ~20° и получают **XV**, выход 43%, т. кип. 64—65°/27 *мм*, n_D^{25} 1,4911, и **XVII**, выход 37%, т. кип. 98—100°/11 *мм*, т. пл. 36—38° (после растирания с *н*-пентаном и возгонки). Нагревание **XVI** с 5%-ной CH_3COOH (250°, 4 часа) приводит к **XI**, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 130—131,5° (из водн. сп.). 300 *г* **XVII**, 112 *г* Li_2CO_3 и 3 *л* воды кипятят 6 дней и экстрагируют смесь эфиром, выход **XVIII** 75% (неочищ.), т. кип. 116—140°/48 *мм*, т. пл. 90—91,5° (из *н*-пентана при —75°); α-нафтилуретан, т. пл. 136—137° (из бзл.-гексана); *п*-фенилазобензоат, т. пл. 106—108° (из водн. сп.). 0,45 моля **VIII** обрабатывают при охлаждении (10—20°) рассчитанным кол-вом HClO, через 30 мин. смесь экстрагируют эфиром, промывают экстракт р-ром $NaHSO_3$ и получают **XV**, выход 30%, и **XVIII**, выход 51%, т. пл. 89—90°. Окисление **XVIII** $NaMnO_4$ приводит к **XIX**, выход 20%, т. пл. 186—187° (из эф.-пентана), ди-(*п*-бромфенациловый) эфир, т. пл. 217—219° (из ацетона). Р-р 0,026 моля 2-нафтоилхлорида и 0,027 моля **XVIII** в пиридине выдерживают 12 час. и выливают в ледяную воду. Осадок растворяют в эфире, промывают к-той, р-ром Na_2CO_3 и водой, выход **XXII** 70%, т. пл. 93—94° (из эф.-пентана). 0,033 моля **XXII** нагревают 7 час. при 280°/60—150 *мм* и р-р дистиллата в пентане промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, выход **XX** 30% (содержит, судя по ИК-спектру, 10—20% **XV**), т. кип. 45°/50 *мм*, n_D^{25} 1,4920. Таким же способом из **XXIII** получают **XXI**, выход 28%, т. пл. 92—93° (из эф.-пентана), n_D^{25} 1,4927 (содержит, судя по ИК-спектру, 10—20% **XV**). Р-р 0,25 *г* **XX** (или **XXI**) в 20 *мл* эфира гидрируют при 10° над PtO_2 до **XXIV**, n_D^{25} 1,4878. 0,11 моля **XIII** и 75 *мл* HNO_3 (65% конц. HNO_3 и 35% воды) кипятят 10 мин., экстрагируют эфиром, промывают NaOH и водой, выход *анти*-7-хлорноркамфоры 32% (неочищ.), т. кип. 95—104°/13 *мм*; n_D^{25} 1,49704, d_4^{25} 0,87286, μ 2,21 *D*, ε 2,2638; семикарбазон, т. пл. 185,5—187° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 143,5—145° (из сп.); триметиленмеркаптол, т. пл. 81,5—83° (из ацетона-гексана при —75°). Аналогично **XVIII** дает *син*-7-хлоркамфору, выход 55% (неочищ.), т. кип. 105—112°/13 *мм*, n_D^{25} 1,49704, d_4^{25} 0,87286, μ 3,39 *D*, ε 2,2638; семикарбазон, т. пл. 183,5—185° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 192,5—193,5° (из этилацетата); триметиленмеркаптол, т. пл. 54—55,5°. Окислением *эндо* дегидронорборнилхлорида $KMnO_4$ (Buch S. F. и др., J. Chem. Soc. 1947, 818) получают *цис*-4-хлор-*цис*-циклопентандикарбоновую-1,3 к-ту, выход 24%, т. пл. 177,5—178,5° (из эф.-пентана). Из *экзо*-дегидронорборнилхлорида описанным ранее способом (Roberts J. D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3329) получают *транс*-4-хлор-*цис*-циклопентандикарбоновую-1,3 к-ту, выход 30%, т. пл. 95,5—97,5°. Приведены кривые ИК-спектров **VI**, **VII**, **XVII**, **XX**, **XXI** и **XXIV**. С. К.

9898. О химии серой амбры. Сообщение 18. Строение амбратриена. Дитрих, Ледерер, Мерсье (Sur la constitution de l'ambratriène. 18-e communication sur la Chimie de l'ambre gris. Dietrich P., Lederer E., Mercier D.), Helv. chim. acta, 1954, 37, № 3, 705—709 (франц.)

При дегидратации амбреина образуется амбратриен (**I**), имеющий дитретичную двойную связь (ДС) в кольце *B*, что подтверждает образование при гидрировании **I** углеводорода (**II**), имеющего не способную гидрироваться дитретичную ДС. В синтезе **I** исходят из к-ты (**III**), полученной из амбреинолида; **III**, т. пл. 122—123°, $[\alpha]_j^{18} + 82°$ (*c* 0,6; в хлф.); ИК-спектры **II** и **III** не имеют линии при 820 $см^{-1}$, что исключает присутствие вторично-третичной ДС и не имеют линии при 880 $см^{-1}$, что исключает наличия дизамещ. ДС. УФ-спектр **II** ($\lambda_{макс}$ 212 *мμ*, ε 4150; 240 *мμ*, ε 770) и для **III** ($\lambda_{макс}$ 212 *мμ*, ε 4400; 240 *мμ*, ε 720) также указывает на присутствие в кольце B дитретичной ДС. Остается непонятной способность **III** гидрироваться. Окислением **III** при помощи OsO_4 в пиридине и последующим хроматографированием на Al_2O_3 получают оксилактон (**IV**) (повидимому образующийся через промежуточную диоксикислоту, тотчас же лактонизующуюся), т. пл. 143—144° (из эф.-петр. эф.). ИК-спектр **IV** имеет линию при 1774 $см^{-1}$, харак-

терную для γ-лактонов, и линию при 3390 *см*$^{-1}$, характерную для ОН-группы, в данном случае третичной, так как последняя не окисляется хромовой к-той. Если бы **III** имела дизамещ. ДС, то ОН-группа **IV** была бы вторичной. При дегидратации **IV** с помощью $SOCl_2$ в пиридине получают ненасыщ. лактон (**V**), т. пл. 104° (из эф.- и петр. эф.). ИК-спектр **V** характерен для γ-лактонов и указывает на присутствие вторично-третичной ДС. При дегидратации тетрагидроамбреина образуется **II**, т. кип. 190—195°/0,1 *мм*, $[\alpha]_j^{18} + 41°$ (*c* 0,3; в хлф.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 7544.

Е. С.

9899. Синтез и стереохимия 3-кето-Δ^4-стероидных систем из дитерпеновых кислот. Зейсс, Мартин (Synthesis and stereochemistry of the 3-keto-Δ^4-steroidal system from diterpenic acids. Zeiss Harold H., Martin William B., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 23, 5935—5940 (англ.)

Дегидроабиетиновая к-та (**I**) рядом р-ций превращена в 2-кето-$\Delta^{1,11}$-нордегидроабиетен (**II**), содержащий в кольце *A* характерную для стероидных гормонов 3-кето-Δ^1-систему. Дитерпеновые смоляные к-ты рассматриваются авторами как исходный материал для синтеза стероидных соединений. Действием NaN_3 на хлорангидрид **I** с последующим разложением и перегруппировкой образующегося азида **I** получается дегидроабиетан-1-изоцианат (**III**). При восстановлении **III** $LiAlH_4$ получают N-метилдегидроабиетан-1-амин (**IV**). Получить **IV** из **III** действием на последний минер. к-ты не удается. Восстановительным метилированием **IV** (CH_2O в HCOOH) получают N,N-диметилдегидроабиетан-1-амин (**V**), при последующем метилировании которого CH_3J происходит самопроизвольное разложение четвертичного иодида с выделением $(CH_3)_3N$ и образование Δ^1-экзодегидроабиетана (**VI**). Последний можно получить из **V** без выделения промежуточного твердого неустойчивого четвертичного иодида действием CH_3J на **IV**, с последующим разложением продукта исчерпывающего метилирования. Озонолизом **VI** получают известный 1-кетонордегидроабиетан (**VII**). Для перемещения CO-группы из положения $C_{(1)}$ в положение $C_{(2)}$ авторы предложили новый метод (Komppa G. и др., Ann., 1941, **547**, 185). На **VII** действуют бензальдегидом в присутствии водно-спирт. р-ра NaOH и получают 1-кето-2-бензилиденнордегидроабиетан (**VIII**), восстановлением последнего [Al (i-$C_3H_7O)_3$, изопропиловый спирт, ксилол], сопровождающимся дегидратацией образующегося спирта получают 2-бензилиден-$\Delta^{1,11}$-нордегидроабиетен (**IX**). Селективным озонолизом **IX** (в этилацетате при

CH3 I HOOC CH3 → CH3 OCN CH3 III → CH3 CH2 VI → CH3 O II

—60°) получен **II**. Применение этого метода к *цис*-α-декалону (**X**) привело к получению известного 2-кето-$\Delta^{1,9}$-окталина (**XI**), который при гидрировании дает смесь *цис*- и *транс*-β-декалонов (**XII**). Так как **VII** устойчив при кипячении в спирт. KOH, считают, что в нем имеется *транс*-сочленение колец *A*/*B*. Восстановление **VII** (Zn-амальгама-HCl или в CH_3COOH-толуоле) приводит к *транс*-нордегидроабиетану (**XIII**). При гидрировании **II** получают 2-кетонордегидроабиетан (**XIV**), дальнейшее восстановление последнего по измененному методу Клемменсена дает углеводород (**XV**), который по оптическому вращению и ИК-спектру отличается от **XIII** и представляет либо *цис*-изомер **XIII**, либо, что более вероятно, смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Ангулярной CH_3-группе авторы приписывают β-конфигурацию на основании ряда аналогий и положительного значения разности мол. вращений кетонов в кольце *A* и их соответствующих насыщ. производных. Полученные соединения для очистки подвергались мол. перегонке в вакууме от 0,01 до 1 *мм*. Смесь 63,2 *г* **I**, 550 *мл* сухого эфира, 28 *г* $SOCl_2$ и нескольких капель пиридина кипятят 22 часа, после обычной обработки получают 66,2 *г* неочищ. хлорангидрида **I** ($\lambda_{макс}$ 5,5 μ). Последний растворяют в 525 *мл* ацетона и добавляют р-р 13,6 *г* NaN_3 в 38,5 *мл* воды. После 20 мин. перемешивания смесь выливают в воду и масло извлекают ксилолом. При нагревании до 90° происходит гладкое выделение N_2. Небольшую часть р-ра (< 5%) упаривают, а затем перегоняют при 50—60°/0,01 *мм*, получают **III**, бесцветная жидкость, $[\alpha]_D^{24} + 58,6°$ (α 1,74°, *c* 2,97; в бзл.). При стоянии **III** разлагается, превращаясь в твердый продукт с т. пл. 215—221,5°, который ближе не исследовался. Главную часть ксилольного р-ра медленно приливают к эфир. р-ру $LiAlH_4$ (45,7 *г*, т-ра ниже + 35° во время прибавления, затем + 42° при размешивании). После завершения р-ции обрабатывают р-р обычным образом, а затем центрифугируют и неорганич. соли промывают эфиром. После удаления р-рителей остается 61 *г* вязкого желтого масла, из которого после перегонки при 95—100°/0,01 *мм* получают 43,9 *г* **IV** в виде бесцветного дистиллата. Действием на последний сухого HCl получают 45,4 *г* хлоргидрата **IV**, из которого вновь получают **IV**. Регенерированный **IV** несколько раз растворяют в сухом эфире и переосаждают в виде хлористоводородной соли, получают 38,4 *г* хлоргидрата **IV**, т. пл. 199—202° (разл.). Перегонка при 45—50°/0,01 *мм* дает чистый **IV**, n_D^{25} 1,5471, $[\alpha]_D^{27} + 26,5°$ (α 0,13°, *c* 0,49; в абс. эф.), λ 3,1 и 8,8 μ. Смесь 2,4 *г* **IV** и 1,5 *г* формалина кипятят в 90%-ной HCOOH (24 часа, N_2). Р-р концентрируют в вакууме, жидкий остаток желтого цвета выливают в воду, подщелачивают (KOH) и извлекают эфиром, получают 2,64 *г* неочищ. **V**, который подвергают перегонке при 83—89°/0,01 *мм*, а затем очищают многократным переосаждением из сухого эфира в виде хлоргидрата с т. пл. 230—231°. Из последнего обработкой щелочью получают чистый **V**, т. кип. 78—82°/0,01 *мм*. Алкилирование 28,8 *г* **IV** дает 19,7 *г* **V**, т. пл. 39—40°, $[\alpha]_D^{28} + 3,5°$ (α 0,51°, *c* 14,45; в абс. эф.). Смесь 3,1 *г* **IV**, 150 *мл* абс. спирта, 25 *г* K_2CO_3 и 25 *г* CH_3J кипятят 50 час. Р-р фильтруют, соли промывают $CHCl_3$, фильтрат объединяют и упаривают в вакууме при 35—40°, получают 2,8 *г* желтого нейтр. масла. После перегонки при 73—78°/0,01 *мм* получают 2,37 *г* **VI**, n_D^{25} 1,5500, $[\alpha]_D^{24} + 195,5°$ (α 30,07°, *c* 15,38; в 1,1-дихлорэтане). Линии при 6,1 и 11,3 μ (оч. с.) указывают на присутствие концевой CH_2-группы. Смесь 1,56 *г* **V**, 24 *мл* CH_3J и 20 *мл* эфира оставляют в холодильнике на 6 дней, получают 0,15 *г* твердого четвертичного иодида. После добавления еще 8 *г* CH_3J р-р оставляют стоять (20°, 5 час.). Избыток CH_3J удаляют продуванием. После экстрагирования твердого продукта эфиром получают в остатке еще 1,82 *г* четвертичной соли. Четвертичные соли объединяют, растворяют в CH_3OH, добавляют Ag_2O (свежеприготовленного) и размешивают (2,5 часа). Затем серебряные соли отфильтровывают, промывают CH_3OH. После упаривания при 50—60° и перегонки при 85—110°/0,1 *мм* получают **VI**, выход 1,1 *г*. При проведении р-ции с большими кол-вами **V** (4,2 *г* и 14,5 *г*) выход **VI** почти колич. Озонированием **VI**

(теоретич. кол-во O_3, этилацетат или 1,1-дихлорэтан, от —60 до—70°), с последующим удалением р-рителя в вакууме, кипячением озонида в Zn-пылью и водой и отделением кетонной фракции от некетонной при помощи реактива Т Жирара получают, после хроматографирования (Al_2O_3, C_6H_6), **VII** в виде труднокристаллизующейся густой жидкости, перегнанной при 80—97°/0,01 *мм*, т. пл. 50—51°, $[\alpha]_D^{29} + 124,7°$ (α 3,48; *c* 2,79; в сп.), $[M]_D + 326°$; ИК-спектр (5,8μ) указывает на наличие карбонила, УФ-спектр указывает на отсутствие конъюгированной хромотропной системы, выход 45—58% (в случае этилацетата) и 30%(1,1-дихлорэтан). Некетонная фракция, состоящая главным образом из **VI** пускалась на повторное озонирование. В одном из опытов в продуктах озонолиза обнаружен формальдегид. 2,4-динитрофенилгидразон **VII** после хроматографирования (Al_2O_3, C_6H_6), т. пл. 94—96° (CH_3OH- H_2O) получен с применением конц. HCl; семикарбазон **VII** после хроматографирования (Al_2O_3, C_6H_6), т. пл. 216—216,5° (разл.; из CH_3OH-H_2O), При кипячении **VII** 1 час с спирт. р-ром KOH кетон возвращается в неизмененном состоянии (91%). 0,62 *г* **VII** и 5,5 *г* амальгамированного губчатого Zn в 3 *мл* толуола кипятят с 6,6 *мл* конц. HCl и 11 *мл* CH_3COOH (1 день) с добавлением 15 *мл* HCl порциями по 3 *мл*. После обработки р-ра получают 0,59 *г* жидкости. Последнюю обрабатывают реактивом Т Жирара (отделение кетонной фракции), некетонную фракцию хроматографируют (Al_2O_3, петр. эф.) и после перегонки при 78—82° (0,1—1 *мм*) получают 0,44 *г* **XIII**, n_D^{25} 1,5403, $[\alpha]_D^{27}+52,2°$ (α 3,78, *c* 7,24; в эф.), $[M]_D + 127°$, $\lambda_{макс}$ 267, 276 *мμ* (lg ε 3,05, 3,05) 0,35 *г* **XIII** приливают при энергичном перемешивании к охлажд. льдом р-ру 2 *мл* конц. HNO_3 и 3 *мл* конц. H_2SO_4. После обычной обработки выделяют 0,45 *г* неочищ. продукта нитрования. Хроматографированием последнего (Al_2O_3. C_6H_6-пентан) получают 6,8-динитро-*транс*-нордегидроабиетан, т. пл. 141—141,5°. 4,9 *г* **VII** конденсируют с 2,42 *мл* свежеперегнанного бензальдегида в 38 *мл* спирта, содержащего 1,15 *г* NaOH в 1,15 *мл* воды (4 дня при 20°, затем 5 дней при 0°). Получают 7,34 *г* оранжевой жидкости, $\lambda_{макс}$ 292 *мμ* (lg ε 4,2). После хроматографирования (Al_2O_3, C_6H_6-петр. эф.) выделяют **VIII**, жидкость, $[\alpha]_D^{25} - 52,3°$ (α 0,51°, *c* 0,975; в C_6H_6) (изменяется при стоянии). 1,86 *г* **VIII** в сухом ксилоле восстанавливают изопропилатом Al (15 *мл* 1*M* р-ра в *изо*-C_3H_7OH, кипячение 4 дня до отрицательной пробы на ацетон). После обычной обработки р-ра и хроматографирования (Al_2O_3, ксилол-эфир; пентан) получают фракцию содержащую IX, $\lambda_{макс}$ 288 *мμ* (lg ε 4,5); ИК-спектр указывает на отсутствие CO-группы, $[\alpha]_D^{29} + 353°$ (α 3,78°, *c* 1,07; в эф.), выход **IX** 45%. **IX** неустойчив. 1,45 *г* **IX** в этилацетате озонируют при —60°. Избыток O_3 выдувают кислородом и добавляют 1 *г* Zn-пыли. После удаления р-рителя добавляют воду и кипятят (1 час, N_2). Затем экстрагируют эфиром, удаляют р-ритель и остаток (1,4 *г*) трижды хроматографируют (Al_2O_3, C_6H_6-петр. эф.; C_6H_6), получают **II**, выход 17%, n_D^{25} 1,5682, $[\alpha]_D^{27} + 264°$ (α 0,95°, *c* 0,36; в сп.), $\lambda_{макс}$ 225, 236 *мμ* (lg ε 4,28, 4,31), ИК-спектр 6,01 μ (CO-группа, сопряженная с двойной связью); семикарбазон **II**, т. пл. 208—209° (сп.-вода), $\lambda_{макс}$ 269 *мμ* (lg ε 4,74). 175 *мг* **II** гидрируют над Pd-черныо (28°, 1 *ат* H_2, абс. сп., 30 мин.), катализатор и р-ритель удаляют, остаток обрабатывают реактивом Т Жирара. Некетоновую фракцию хроматографируют (Al_2O_3,петр. эф.-C_6H_6) и перегоняют при 70°/0,05 *мм*, получают 116 *мг* **XIV**, $\lambda_{макс}$267*мμ*(lgε 3,20) и $\lambda_{макс}$ 276 *мμ* (lg ε 3,23), n_D^{25} 1,5480, $[\alpha]_D^{25} + 55,7°$ (α 0,34°, *c* 0,61; в эф.), ИК-спектр λ 5,8 μ) указывает на наличие CO-группы и отсутствие OH-группы, семикарбазон **XIV**, т. пл. 186—187° (сп.-вода). 0,33 *мг* **XIV** восстанавливают по модифицированному методу Клемменсена (см. выше **VII**), после очистки получают **XV**, обладающий тем же ИК-спектром, что и **XIII**. В спектре **XV** отсутствуют слабые линии поглощения при 8,2, 10,1 и 11,2 μ. УФ-спектры обоих углеводородов близки. 26,7 *г* **X** конденсируют по известному методу (Johnson W. S., J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1317) с бензальдегидом и получают 2-бензилиден-α-декалон (**XVI**), выход 64%, т. пл. 92—93,5°, $\lambda_{макс}$ 285 *мμ* (lg ε 4,22) и сильное поглощение при 5,95 μ. 5 *г* **XVI** восстанавливают 5 *г* изопропилата Al в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH 3 дня, до прекращения выделения ацетона. При восстановлении по Кижнеру результат неудовлетворительный. После обычной обработки получают 2-бензилиден-α-декалол (**XVII**), выход 79%, т. пл. 97—98° (водн. сп.), $\lambda_{макс}$ 245 *мμ* (lg ε 4,16); λ 2,8 и 3,0 μ (OH) и λ 9,8 μ (CO, α,β-непредельный вторичный OH); ацетат **XVII**, т. пл. 56,5—57,5° (водн. сп.). 5,7 *г* **XVI** (в ксилоле) восстанавливают 1 *M* р-ром изопропилата Al (50 *мл*). Р-р кипятят с отгонкой *изо*-C_3H_7OH и ацетона (8 дней). После обычной обработки получают 2-бензилиден-$\Delta^{1,9}$-окталин (**XVIII**), выход 45%, т. пл. 76—77° (эф.), (45%), $\lambda_{макс}$ 285 *мμ* (lg ε 4,48). Смесь 3 *г* **XVII** и 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 19 час. получают 2,84 *г* неочищ. **XVIII** (λ 280 *мμ*), который дважды хроматографируют (Al_2O_3-петр. эф.), выход чистого **XVIII** 0,33 *г*, 2,33 *г* **XVIII** озонируют в 150 *мл* этилацетата (60°, 3/4 теоретич. кол-ва O_3). добавляют 1 *г* Zn-пыли и р-р упаривают в вакууме, добавляют воды и кипятят 1 час. Кетонную фракцию экстрагируют эфиром и обрабатывают реактивом Т Жирара, получают после перегонки при 85—100°/0,1—1,0 *мм* известный **XI**, n_D^{26} 1,5213, λ 238 *мμ* (lg ε 4,15), λ 6,02 μ (CO-группа); семикарбазон, т. пл. 207—208° (сп.), $\lambda_{макс}$ 269 *мμ* (lg ε 4,59); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 168—169° (этилацетат). 226 *мг* **XI** в этилацетате гидрируют над Pt (1,1 моля H_2). После обычной обработки и перегонки при 45—60°/35 *мм* получают **XII**, выход 37%, n_D^{27} 1,4863 (сильная линия CO-группы при 5,85 μ и отсутствие абсорбции при 6μ); при перегонке при 70—120°/0,1 *мм* дополнительно получено 73 *мг* **XII** n_D^{27} 1,5099 (с примесью β-декалола); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 164,5—166° (получен из последней фракции). Кроме того, выделены кристаллы с т. пл. 111—114°, представляющие, повидимому, смесь *цис-транс*-изомеров **XII**; семикарбазон (из фракции n_D^{27} 1,5099), т. пл. 175,5—176,5° (абс. сп.). Л. Ш.

9900. Восстановление стероидных Δ^{16}-20-кетонов с помощью $LiAlH_4$ в 20α-оксистероиды. Шапиро, Гулд, Хершберг (α-Reduction of asteroidal Δ^{16}-20-ketone with lithium aluminum hydride. Shapiro Ellot L., Gould David, Hershberg E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2912—2913 (англ.)

Восстановлением ацетата $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3-β-она-20 (**I**) $LiAlH_4$ получен $\Delta^{5,16}$-прегнадиендиол-3β, 20α (**II**). Р-р 20 *г* **I** в 200 *мл* тетрагидрофурана прибавляют (15 мин.) при перемешивании к р-ру 12 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* тетрагидрофурана, перемешивают 30 мин. и кипятят 5 час. Выделяют 16,1 *г* **II**, т. пл. 172—175°, $[\alpha]_D^{25} - 74,6°$; диацетат, т. пл. 138—140°, $[\alpha]_D^{25} - 59,98°$. 150 *мг* **II**, 7,5 *мл* толуола, 3 *мл* циклогексанона и 0,15 *г* изопропилата Al кипятят 1 час, получают 1 *г* 6-дегидропрогестерона. Гидрирование **II** с PtO_2 (3 *ат*)

приводит к аллопрегнандиолу-3β, 20α, т. пл. 214—216°; диацетат, т. пл. 165—168°, $[\alpha]^{25}_D - 2{,}2°$. $[\alpha]_D$ измерены в $CHCl_3$. С. А.

9901. Δ¹-Холестен-3β-ол. Бергман, Кита, Джанкола (Δ¹-Cholesten-3β-ol. Bergmann W., Kita M., Giancola D. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4974—4975 (англ.)

При восстановлении Δ¹холестенона-3 (I) с помощью $LiAlH_4$ в результате стереоспецифичной р-ции получен Δ¹-холестенол-3β (II), строение которого доказано гидрированием в холестанол (III). 1,9 *г* I, т. пл. 99,5°, $[\alpha]^{20}_D + 60°$, $\lambda_{макс}$ (сп.) 230 *мμ* (ε 108 00), восстанавливают 0,2 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* абс. эфира, получают 1,7 *г* неочищ. II, который очищают через комплекс с дигитонином. Выделяют II, т. пл. 131—131,5° (испр., из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D + 54{,}9°$ (хлф.), $[M]_D + 213$; ацетат, т. пл. 87° (испр., из эф.-CH_3OH), $[\alpha]^{21}_D + 61°$ (хлф.), $[M]_D + 257°$; бензоат, т. пл. 141° (испр., из этилацетата), $[\alpha]^{25}_D + 94{,}5°$ (хлф.), $[M]_D + 464°$. Гидрированием II над Pt в этилацетате получают III, т. пл. 141—142° (испр.), $[\alpha]^{21}_D + 28{,}1°$ (хлф.); бензоат, т. пл. 136° (испр.), $[\alpha]^{22}_D + 22°$ (хлф.). Г. С.

9902. Изомеризация ненасыщенных стероидов в жидком SO_2. Хаджелл, Тернбулл, Вильсон (The isomerisation of unsaturated steroids in liquid sulphur dioxide. Hudgell A. W. D., Turnbull J. H., Wilson Walter), J. Chem. Soc., 1954, March, 814—816 (англ.)

Показано, что в некоторых ненасыщ. стероидах при нагревании с жидким SO_2 происходят миграции двойных связей. Изолированные двойные связи в боковой цепи, а также 5,6-двойные связи устойчивы. 7,8-, 5,7- и 7,9-двойные связи изомеризуются в 8,14-положение. 5 *г* ацетата эргостерина смешивают при —60° с 25 *мл* SO_2, смесь нагревают в трубке Кариуса при 100° 18 час., получают ацетат $\Delta^{8,14,22}$-эргостатриенола-3β (I) (ацетат эргостерина B_1), выход 86%, т. пл. 137—138,5° (из сп.), $[\alpha]_D - 50°$ (хлф.), $\lambda_{макс}$ 250 *мμ* (ε 18 000). Омылением I получают эргостерин B_1 (II), т. пл. 134—136,5°, $[\alpha]_D - 41°$ (хлф.). Аналогичным образом из ацетата 5,6-дигидроэргостерина получают ацетат $\Delta^{8,22}$-эргостадиенола-3β (III), выход 50%, т. пл. 131—132° (из сп.), $[\alpha]_D - 19{,}6°$ (хлф.), $\lambda_{макс}$ 210 *мμ* (ε 7400). Омылением II получают Δ-^{8,22}-эргостадиенол-3β (IV), т. пл. 145—148°, $[\alpha]_D - 15°$ (хлф.); бензоат, т. пл. 134—135°, $[\alpha]_D - 19°$ (хлф.). Из эргостерина аналогично приготовляют II, выход 60%. Из ацетата $\Delta^{7,9,22}$-эргостатриенаола-3β (ацетат эргостерина D) получают (24°, 18 час) I, выход 67%, т. пл. 132—133° (из сп.), $[\alpha]_D$ — 56° (хлф.), $\lambda_{макс}$ 249*мμ* (ε 18 000). Обработка ацетата 9-дегидроэргостерина жидким SO_2 (20°, 18 час.) с последующим омылением приводит к стерину $C_{30}H_{44}O_2$, выход 11%, т. пл. 122,5—123°, $[\alpha]_D - 23°$ (хлф.), $\lambda_{макс}$ 271, 281 *мμ* (ε 8800, 8400), не дает аддукта с малеиновым ангидридом. Г. С.

9903. Взаимодействие эргостерина с фенолами. Сообщение II. Реакция с *м*-крезолом и *п*-крезолом. Фаци, Карбони, Сеньини (Reazione dell'ergosterina con i fenoli. Nota II. Reazione con *m*-cresolo e con *p*-cresolo. Fazi Remo de, Carboni Salvatore, Segnini Domenico), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 3, 297—308 (итал.)

С целью распространения р-ции между эргостерином (I) и *о*-крезолом, обнаруженной ранее (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 3835), на другие фенолы проведена р-ция между I с *м*- и *п*-крезолом (II, III) в присутствии конц. HCl. При этом образуются эргостерин-*м*-крезол (IV) и эргостерин-*п*-крезол (V). Эта р-ция не проходит при использовании 18%-ного эфирн. р-ра HCl или эфир. р-ра реагентов I и II в присутствии конц. HCl. По своим свойствам (форма кристаллов, растворимость в $CHCl_3$, ИК- и УФ-спектры) IV и V отличаются от ранее полученного эргостерин-*о*-крезола (VI) (см. ссылку выше). На основании результатов ацетилирования IV и V (образование моноацетильных производных), ИК-спектров: для IV 2,9 μ (OH кольца *A*), 6,18 μ, 6,25 и 6,65 μ (бензольное ядро), 8,8 μ (эфирная связь), для V 3 μ (OH кольца *A*), 6,19 и 6,68 μ (бензольное ядро), 8,9 μ (эфирная связь), УФ-спектров: $\lambda_{макс}$ в *мμ* (ε) для IV 289; 294,3 (4552; 4187); для V 290—294 ;299,3 (3770; 3340); для VI 279,8 (2360); для I 271,3; 281,8; 293,4 (12000; 12600; 7100); для *о*-крезола 273,3 (1910); II 274,5 (1704); III 280,0 (1972) принято, что р-ция протекает по схеме, аналогичной таковой для I и *о*-крезола: HCl присоединяется по концам коньюгированной системы I, при этом образуется неустойчивый хлорид (VIIа или VIIб), который реагирует с II (или III) с заменой Cl на остаток II (или III) (р-ция проходит в орто-положение к фенольной OH-группе), при этом образуются в-ва (VIIIа или VIIIб), аналогичные VI; далее проходит циклизация с участием OH-группы и двойной связи эргостеринового кольца VIIIа (или VIIIб) с образованием IV (фурановые структуры IVа и IVб или пирановые структуры IVв и IVг (или V) аналогичные фурановые или пирановые структуры). При проведении р-ции между бензоилэргостерином (IX) и II образуется бензоильное производное IV (X), идентичное полученному бензоилированием IV. Щел. гидролиз X приводит к IV. 20 *г* I и 12 *г* II

VIIа R = Cl, R′ = H
VIIб R = H, R′ = Cl
VIIIа R = C_6H_3(OH) CH_3, R′=H
VIIIб R = H, R′ = C_6H_3(OH) CH_3

встряхивают 40 мин. с 160 *мл* конц. HCl, через 18 час. (17—19°) осадок промывают водой, сушат, извлекают 100 *мл* эфира, из остатка эфирного слоя выделяют 2,5 *г* IV, т. пл. 194—195° (из этилацетата), моноацетильное производное IV (($CH_3CO)_2O$; кипячение 6 час.), т. пл. 160—161° (из этилацетата); X (IV, пиридин, C_6H_5COCl, 24 часа), т. пл. 211—212° (из этилацетата). IX и II встряхивают 1 час, осадок растирают с 1 н. NaOH и растворяют в этилацетате, отделяют неизмененный IX, получают X. Последний при кипячении (2 часа) с 3%-ным спирт. KOH дает IV. Аналогично IV из I и III получают V, т. пл. 183—185° (из сп.), ацетильное производное, т. пл. 130—131° (из сп.). Л. Я.

9904. Синтез желчных стерокислот VII. Синтез триоксинорхолана. Комацубара (The synthesis of stero-bile acid. VII. The synthesis of trihydro-

xynorcholane. Komatsubara Toshio), Proc. Japan Acad.. 1954, **30**, № 6, 488—491 (англ.)

Для выяснения строения стероидов, выделенных из желчи жаб и лягушек, были синтезированы 3,17, 12-триоксинорхолан (I), соответствующий ему трикетонорхолан (II) и триоксихолан (III). Сравнением т-р плавления полученных соединений с т-рой плавления триоксигомохолана, выделенного из желчи лягушки, установлена его идентичность с III. Установлено также, что так называемый изотриоксихолан из желчи жаб не идентичен I. Смесь калиевой соли норхолановой к-ты (2,3 *г*), норхолановой к-ты (2,2 *г*), CH_3COOK (5,6 *г*) и CH_3COOH (3,8 *г*) в р-ре метанола (150 *мл*), подвергалась электролизу с Pt-электродами (1,2а; 18—20*в*, 7,5 часа); во время электролиза добавлялась смесь норхолановой к-ты (2 *г*),CH_3COOH (10 *г*) и метанола (50 *мл*). Из нейтр. части продуктов электролиза, после хроматографирования (Al_2O_3), выделен I (300 *мг*), т. пл. 200—202°. Окислением I (CrO_3; CH_3COOH; 20°) получен II, т. пл. 269—271°; триоксим, т. пл. 265°. Восстановлением 3,7,12-триформил-23-кето-24-бромхолана (приготовленного из норхолевой к-ты диазокетонным синтезом) Zn-пылью (CH_3COOH; нагревают 2 часа на водяной бане) и последующим омылением (10% $KOH \cdot CH_3OH$) получен 3,17,12-триформокси-23-кетохолан, т. пл. 212—213° (метанол), который восстановлением по Кижнеру превращен в III, т. пл. 182—183°. Часть VI см. РЖХим, 1955, 43110. Г. С.

9905. Синтез желчных стерокислот. VIII. О желчных кислотах ***Rana nigromaculata nigromaculata.*** **Комацубара** (The synthesis of stero-bile acid. VIII. On the bile acid of *Rana nigromaculata nigromaculata*. Komatsubara Toshio). Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 7, 614—617 (англ.)

Из желчи *Rana nigromaculata nigromaculata* выделены α-триоксипростановая к-та $C_{27}O_{46}O_5$ (I), β-триоксибиснорстерохолановая к-та $C_{27}H_{46}O_5$ (II) и Na-соль тауро-α-триоксикопростановой к-ты (III). 260 *г* желчи *Rana nigromaculata nigromaculata* извлекают 0,5 *л* горячего C_2H_5OH; после подкисления HCl (к-той) получают две фракции: растворимую в эфире (свободных желчных к-т) (а) и не растворимую в нем (связанных желчных к-т) (б). Эфирный р-р фракции а извлекают р-ром Na_2CO_3. Из содового р-ра выделяют смесь к-т, из которой кристаллизацией из ацетона получают 0,12 *г* II, т. пл. 195—196° (из этилацетата). Фильтрат обрабатывают в 2%-ном р-ре NH_3 и прибавляют 10%-ный р-р $BaCl_2$. Из Ba-соли после подкисления, метилирования CH_2N_2, хроматографирования на Al_2O_3 и омыления KOH выделяют 0,1 *г* I, т. пл. 174—176° (из этилацетата). Окислением II с CrO_3 в лед. CH_3COOH получают β-трикетобиснорстерохолановую к-ту, т. пл. 236° (из CH_3COOH). Аналогично из I получают нечистую α-трикетокопростановую к-ту (IV) с т. пл. 234°. Метиловый эфир IV, т. пл. 138—139° (из CH_3OH). Фракцию б растворяют в р-ре $NaCO_3$ и высаливают NaCl. Получают III, т. пл. 185°. Омылением 15%-ным спирт. р-ром KOH (кипячение 150 час.) и подкислением получают осадок, который извлекают эфиром и этилацетатом. Из эфирного р-ра выделяют 0,3 *г* I. Из р-ра в этилацетате выделяют в-во, которое после этерификации хроматографируют на Al_2O_3. Этилацетатом вымывают метиловый эфир I, омыление дает 0,7 *г* I. Ацетоном вымывают в-во, которое омыляется метанольной KOH, после очистки из ацетона этилацетата оно имеет т. пл. 192—194°. Подкислением щел. р-ра получают таурин, т. пл. 240° (разл.). Приведен график ИК-спектра I. Г. С.

9906. Синтез желчных стерокислот. IX. Синтез 3α, 7α, 12α-триоксикопростановой кислоты. Комацубара (The synthesis of stero-bile acid. IX. The synthesis of 3α,7α,12α-trihydroxycoprostanic acid. Komatsubara Toshio), Proc. Japan. Acad., 1954, **30**, № 7, 618—621 (англ.)

Установлено строение α-триоксикопростановой к-ты, выделенной ранее из желчи *Rana catesbiana* и *Alligator mississippiensis*. Триацетилнорхолилхлорид (I) (Shimizu T., Kazuno T., Z. phys. Chem, 1936, **244**, 167) превращен в диазокетон (II), который действием HBr переведен в 3α,7α,12α-триацетокси-23-кето-24-бромхолан (III). Конденсация III с Na-метилмалоновым эфиром приводит после омыления к (3α, 7α, 12α-триокси-23-кетохоланил-24)-метилмалоновой к-те (IV), из которой декарбоксилированием получают 3α,7α,12α-триокси-23-кетокопростановую к-ту (V). Восстановлением V по Кижнеру получают 3α,7α,12α-триоксикопростановую к-ту (VI). Вследствие идентичности VI и полученной ранее (см. сообщение VIII реф. 9905) β-триоксибиснорстерохолановой к-ты автор предлагает отказаться от последнего названия. Действием на 10 *г* I избытком CH_2N_2 в эфире приготовляют II, выход 8 *г*, т. пл. 245°. К р-ру 25 *г* в 60 *мл* диоксана прибавляют по каплям р-р 15 *мл* конц. HCl (к-та) в 15 *мл* диоксана, получают 25 *г* аморфного III. Конденсацией Na-метилмалонового эфира (из 15 *г* диэтилового эфира метилмалоновой к-ты и 0,5 *г* Na) с 10 *г* III в толуоле (100°, 5 час.) с последующим омылением 15%-ным метанольным р-ром KOH получают 3,5 *г* IV, т. пл. 185—186° (из CH_3OH). 3 *г* IV нагревают (185—195°, 15 мин.) в вакууме (8 *мм*), выделяют 2,5 *г* V с т. пл. 145—146° (из этилацетата-бзл). Смесь 2 *г* V, 10 *мл* триэтиленгликоля, 1 *г* NaOH и 1,5 *г* гидразингидрата нагревают при 160° 30 мин. и при 200° 45 мин. После подкисления, метилирования (CH_2N_2), хроматографирования на Al_2O_3 и омыления выделяют 0,1 *г* VI, т. пл. 195—196° (из водн. CH_3OH). Метиловый эфир VI (VII), т. пл. 156°. Окислением VII с CrO_3 в лед. CH_3COOH синтезируют метиловый эфир 3,7,12-трикетокопростановой к-ты, т. пл. 225°, омылением из которого получают свободную к-ту с т. пл. 234°. Приведен ИК-спектр VI. Г. С.

9907. Синтез желчных стерокислот. X. Частичный синтез биснорстерохолевой кислоты. Кадзуно, Комацубара, Баба (The synthesis of sterobile acid. X. The partial synthesis of bisnorsterocholic acid. Kazuno Taro, Komatsubara Toshio, Baba Tatsumi), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 10, 987—990 (англ.)

Осуществлен частичный синтез биснорстерохолевой к-ты (I): конденсацией триацетата 24-бромхолантриол-3α,7α,12α-она-23 (II) (см. реферат 9906) с Na-малоновым эфиром (III) и последующим гидролизом синтезируют 3α,7α,12α-триокси-23-кетохоланил-24-малоновую к-ту (IV). Декарбоксилированием IV переводят в 3α, 7α, 12α-триокси-23-кетобиснорстерохолевую к-ту (V). Последняя при восстановлении по Кижнеру дает I. Р-цией (100°, 2 часа) 16 *г* II с III (из 20 *г* диэтилового эфира малоновой к-ты и 1 *г* порошкообразного Na) в 92 *мл* толуола с последующим гидролизом (KOH в CH_3OH) получают IV, выход 3,5 *г*, т. пл. 143° (из CH_3OH). 3 *г* IV декарбоксилируют при 185—195° / 10 *мм* и продукт гидролизуют 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH. После удаления CH_3OH подкислением выделяют 1,8 *г* V, т. пл. 212° (из ацетона и водн. CH_3OH). 1,4 *г* V восстанавливают нагреванием с 1,5 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 1 *г* NaOH в 15 *мл* триэтиленгликоля (160—200°). Продукт обрабатывают CH_2N_2 в эфире и хроматографируют на Al_2O_3. Этилацетатом вымывают 0,5 *г* метилового эфира I (VI) с т. пл. 152—153° (из водн. CH_3OH). Омыление VI приводит к I, т. пл. 192° (из водн. CH_3OH). 0,1 *г* окисляют 0,1 *г* CrO_3 в 3 *мл* лед. CH_3OH (20°, 20 мин.), получают дегидробиснорстерохолевую к-ту, т. пл. 226—227° (из водн. CH_3OH). Приведена кривая ИК-спектра VI. Г. С.

9908. Синтез желчных стерокислот. XI. Частичный синтез триоксинорстерохолана. Сено (The synthesis of stero-bile acid. XI. The partial synthesis of trihydroxy-norsterocholane. Seno Hirofumi), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 9, 887—890 (англ.)

В связи с работами по выяснению строения триоксистероидов, выделенных из желчи различных животных, осуществлен синтез триоксикопростана (I), полученного ранее по р-ции Кольбе (см. РЖХим, 1955, 43110); доказано строение этого стерина. При взаимодействии триацетилхолиламида (**II**) с изопропилмагнийбромидом (**III**) получается норхолилизопропилкетон (**IV**), восстановление которого ведет к образованию **I**. Доказана идентичность **I** с триоксикопростаном, полученным ранее. Аналогичным методом синтезирован триоксинорстерохолан (**V**) из **II** и *n*-пропилмагнийбромида (**VI**) с последующим восстановлением образующегося норхолил-*n*-пропилкетона (**VII**) до **V**. К р-ру **III**, приготовленному из 5 *г* Mg и 25 *г* изопропилбромида в 80 *мл* сухого эфира добавляют 10 *г* **II** в 80 *мл* эфира (по каплям, перемешивание). Смесь нагревают 3 часа. После разложения смесь экстрагируют эфиром, получают 8 *г* осадка, растворяют его в 100 *мл* 10%-ного метанольного р-ра NaOH, гидролизуют 50 мин., выливают в воду. Получают осадок, экстрагируют его этилацетатом, хроматографируют на 40 *г* Al_2O_3; получают 2 *г* осадка, который вместе с 20 *мл* триэтиленгликоля (**VIII**), 1,5 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 2 *г* NaOH нагревают 40 мин. на масляной бане, упаривают, нагревают 2 часа (185—195°), выливают в воду, осадок отфильтровывают, растворяют, 20 *мл* эфира и хроматографируют на 30 *г* Al_2O_3, вымывают эфиром, эфиром-ацетоном, ацетоном. Получают **I**, т. пл. 184—185° (из ацетона). К р-ру 100 *мг* **I** в 30 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 2 *мл* 10%-ного р-ра H_2CrO_4 в лед. CH_3COOH (50 мин.). После стояния 1 час. добавляют воду, получают трикетокопростан, т. пл. 256—258° (из лед. CH_3COOH и CH_3OH). К **VI**, приготовленному из 17 *г* *n*-C_3H_7Br в 30 *мл* сухого эфира и 3,5 *г* Mg в 80 *мл* эфира в присутствии следов J_2 добавляют 7 *г* **II** в эфире, проводят р-цию, как описано выше, получают 6 *г* осадка, растворяют его в 10%-ном метанольном р-ре KOH, обрабатывают, как описано выше, этилацетатный экстракт хроматографируют на 25 *г* Al_2O_3, вымывают CH_3OH, получают 0,5 *г* неочищ. **VII**; из экстракта получают еще 2,5 *г* осадка, который вместе с 20 *мл* **VIII**, 2 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 2,5 *г* NaOH нагревают на масляной бане (50 мин.), упаривают, вновь нагревают (195—200°, 30 мин.), выливают в воду, осадок отфильтровывают, растворяют в эфире, хроматографируют на 25 *г* Al_2O_3, вымывают эфиром-ацетоном и ацетоном. Получают **V**, т. пл. 179° (из ацетона). К 0,25 *г* **V** в 35 *мл* лед. CH_3COOH добавляют р-р 0,25 *г* безводн. H_2CrO_4 в лед. CH_3COOH. После 2-часового стояния добавляют воду, получают трикетонорстерохолан (**IX**), т. пл. 250° (из лед. CH_3COOH и CH_3OH). К 200 *мг* **IX**, 180 *мг* $NH_2OH \cdot HCl$ добавляют 300 *мг* CH_3COONa и 50 *мл* спирта, нагревают 5 час., разбавляют водой, получают триоксим, т. пл. 251° (из CH_3OH). Б. Ч.

I R=H, R'=$CH_2CH(CH_3)_2$
II R=$COCH_3$, R'=$CONH_2$
IV R=H, R'=$COCH(CH_3)_2$
V R=H, R'=C_4H_9

9909. Эфиры из тестостерона и β-кетокислот. Хак, Штёк, Фойгт (Testosteron-β-ketosäureester. Haack E., Stoeck G., Voigt H.), Arzneimittel-Forsch., 1955, **5**, № 4, 211 (нем.)

Получен ряд эфиров тестостерона (I) и β-кетокислот. Смесь **I** и метилового эфира β-кетокислоты нагревают при 100° 4 часа в вакууме (50 *мм*). В результате переэтерификации получают соответствующий эфир с колич. выходом. Р-ция проведена со следующими кетокислотами: ацетоуксусная к-та, бутирил-, энантоил-, пеларгоноил-, каприноил-, ундециленоил-, лауриноил- и пальмининоилуксусные к-ты. Показано, что максим. и наиболее длительной активностью обладает каприноилацетат **I** (**II**). Приведены кривые УФ-спектров I в CH_3OH и енольной формы **II** в р-ре NaOH. Г. М.

9910. Синтез кортикоидных гормонов из эргостерина. Хенбест, Джонс (The ergosterol route to adrenal cortical hormones. Henbest H. B., Jones E. R. H.), Ciba Foundat. Colloq. Endocrinol., 1953, **7**, 39—45 (англ.)

Доклад о работе авторов по превращению эргостерина в 5,8α-9,11α-диоксидо-3β-ацетоксибиснорхолановую к-ту, промежуточный продукт для синтеза кортикостероидов. Г. С.

9911. 11-Окисленные стероиды из 22,23-дибромида эргостерил-D-ацетата. Спринг, Ньюболд, Андерсон, Будзярек, Джонсон, Мак-Юан, Маклейн, Стивенсон (11-oxygenated steroids from ergosteryl-D acetate 22,23-dibromide. Spring F. S., Newbold G. T., Anderson R. C., Budziarek R., Johnson F., McEwan J. A., Maclean D., Stevenson R.), Ciba Foundat. Collog. Endocrinol., 1953, **7**, 96—103 (англ.)

Доклад и дискуссия, посвященные синтезу 11-окси- и 11-кетостероидов из 22,23-дибромида ацетата эргостерина-D. Библ. 13 назв. Г. С.

9912. Соединения, входящие в состав коры надпочечников и родственные вещества. Сообщение 88. Синтезы 11β-оксикортикоидов через 11β-формилокси- и 11 β-трифторацетоксипроизводные. Лардон, Рейхштейн (Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe, 88 Mitteilung. Synthesen von 11β-Oxy-corticoiden über die 11β-Formyloxy-und 11β-Trifluoracetoxy-derivate. Lardon A., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 2, 443—450 (нем.)

Показано, что очень мало реакционная группа 11 β-оксигруппа стеринов также может быть эстерифицирована HCOOH и трифторуксусной к-тами, что эфиры этих к-т легко омыляются и очень удобны для синтезов, и дается описание получения этим путем аллопрегнантриола 3β, 11β, 21-она-20 и кортикостерона. Указывается, что для формилирования 11β-оксистероидов нет необходимости применять смешанный муравьиноуксусный ангидрид и что оно может проводиться при длительном взаимодействии смеси муравьиной к-ты и уксусного ангидрида с 11β-оксистероидом. Гидрированием метилового эфира Δ^4- 3,11-дикетоэтиеновой к-ты (**I**) получают после омыления главным образом 3β, 11β-диоксиаллоэтиановую к-ту (**II**), которую удается выделить через 3-моноацетат. Маточный р-р от гидрирования содержит также небольшие кол-ва 3, 11α-диоксисоединения, 11β-оксиэтиановой к-ты и 11β-оксиаллоэтиановой к-ты. Эти к-ты окисляют CrO_3 и разделяют в виде соответствующих кетокислот. Ацетилированием **II** получают 3β-ацетокси-11β-оксиаллоэтиановую к-ту (**III**), которую с CH_2N_2 переводят в метиловый эфир **III** (**IV**). Обработкой **IV** ангидридом трифторуксусной к-ты (**V**) получают 11β-трифторацетат **IV** (**VI**). Аналогично из **III** приготовляют 11β-трифторацетат **III** (**VII**). Взаимодействие **VII** с $(COCl)_2$ с последующей обработкой образовавшегося хлорангидрида CH_2N_2 приводит к диазокетону (**VIII**), который омыляют с KOH до 3β, 11β-диоксидиазокетону (**IX**). Последний нагреванием с CH_3COOH переводят в 21-ацетат 3β, 11β,21-триоксипрегнанона-20 (**X**). Ацетилированием из **X** получают 3, 21-диацетат (**XI**). Омылением **XI**

синтезируют 3β,11β,21-триоксиаллопрегнанолон-20 (**XII**). Обработка **III** HCOOH в среде $(CH_3CO)_2O$ приводит к 11β-формилоксипроизводному **III** (**XIII**). Действием $(COCl)_2$ с последующей обработкой CH_2N_2 из **XIII** выделяют 3β-ацетокси-11β-формилоксидиазокетон (**XIV**), омылением которого приходят к **IX**. Изучены также превращения метилового эфира **II** (**XV**). Р-цией **XV** с **V** приготовляют 3β,11β-бистрифторацетат **XV** (**XVI**). Омыление **XVI** $KHCO_3$ в водн. CH_3OH дает метиловый эфир 3β-окси-11β-трифторацетоксиаллоэтиановой к-ты (**XVII**), который дальнейшим омылением с K_2CO_3 может быть превращен в **XV**. Указанным выше путем из 3-кето-11β-окси-Δ^4-этиеновой к-ты (**XVIII**) действием **V** получают 11β-трифторацетат (**XIX**), который переводят указанным выше образом в диазокетон (**XX**). Омылением **XX** с K_2CO_3 и последующей обработкой CH_3COOH приготовляют 21-ацетат кортикостерона (**XXI**). 0,5 *г* **I** гидрируют над PtO_2 в среде лед. CH_3COOH, получают смесь эфиров, выход 0,348 *г*, т. пл. 218—221° (из ацетона). Ацетилированием 38 *мг* этой смеси получают 41 *мг* продукта, из которого выделяют **IV**, выход 26 *мг*, т. пл. 202—204° (из петр. эф.-эф). 0,34 *г* смеси, выделенной из маточного р-ра от продукта гидрирования **I**, ацетилируют аналогичным образом и хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфир-C_6H_6 выделяют 45 *мг* **IV**. Остаток омыляют KOH в CH_3OH, метилируют с CH_2N_2. Кристаллизацией 0,94 *г* смеси эфиров из эфира-петр. эфир получают 0,275 *г* метилового эфира 9,11-дикетоэтиановой к-ты и 80 *мг* метилового эфира 3,11-дикетоаллоэтиановой к-ты. Из маточного р-ра после хроматографирования на Al_2O_3 выделяют 0,11 *г* метилового эфира 11-кетоэтиановой к-ты, т. пл. 108—110°, и 67 *мг* метилового эфира 11-кетоаллоэтиановой к-ты, т. пл. 135—145°. К смеси 80 *мг* *n*-толуолсульфокислоты, 0,8 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 2 *мл* 99% HCOOH прибавляют при 0° р-р 40 *мг* метилового эфира 3β-ацетокси-11β-оксихолановой к-ты (**XXII**) (см. Press J., Grandjean P., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1943, **26**, 598) в 3 *мл* абс. C_6H_6, через 10 час. (20°) получают 11β-формиат **XXII**, выход 30 *мг*, т. пл. 184—186° (из эф.-петр.эф) Р-цией 40 *мг* метилового эфира 3β-оксиэтиановой к-ты (**XXIII**), 0,2 *мл* **V** при 20° приготовляют 29 *мг* 3β-трифторацетата **XXIII** с двойной т. пл. 94°, 106—107° (из эф.-петр. эф.). Аналогично из 76 *мг* **XV**, т. пл. 218—221°, и 0,3 *мл* **V** через 16 час. (20°) синтезируют **XVI**, выход 90 *мг*, т. пл. 132—134° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}_D + 55,4 \pm 1,5°$ (*c* 1,615, хлф.). Если эту р-цию проводят в пиридине, то из 30 *мг* **XV** выделяют 34 *мг* **XVI**. Омылением 51 *мг* **XVI** с $KHCO_3$ в водн. CH_3OH (48 час., 20°) получают **XVII**, выход 21 *мг*, т пл. 124—126° (из эф.-петр. эф). 55 *мг* **IV** обрабатывают (16 час., 23°) 0,2 *мл* **V**, получают 63 *мг* аморфного **VI**. Омыление 0,335 *г* **XV** с KOH в CH_3OH приводит к **II**, выход 304 *мг*, т. пл. 256—260° (из эф.-CH_3OH). 0,29 *г* **II** при обработке $(CH_3CO)_2O$ дают 80 *мг* **III**, т. пл. 232—238° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{23}_D + 40,6 \pm 2°$ (*c* 1, 351, хлф.). Метилирование **III** с CH_2N_2 дает **IV**. 0,1 *г* **III** обрабатывают 0,5 *мл* **V** в пиридине (4 часа, 24°), получают 0,121 *г* неочищ. **VII**, которую действием $(COCl)_2$ в C_6H_6 переводят в хлорангидрид, а затем с CH_2N_2 в неочищ. **VIII**. Омылением **VIII** с KOH в р-ре CH_3OH (16 час., 25°) получают 81 *мг* неочищ. **IX**. Нагревание **IX** с 1 *мл* лед. CH_3COOH (30 мин., 100°) с последующим ацетилированием и хроматографией на Al_2O_3 получают **XI**, выход 29 *мг*, т. пл. 170—172° (из ацетона-эф.). $[\alpha]^{22}_D + 82,5° \pm 2°$ (*c* 1,38; диоксан). 53 *мг* **III** обрабатывают 99%-ной HCOOH в среде $(CH_3CO)_2O$ и получают 60 *мг* аморфной **XIII**, которую указанным выше способом через **XIV** переводят в **IX**, выход 53 *мг*. **IX** обычным образом переводят через **X** в **XVI**, выход 8 *мг*. 88 *мг* **XVIII** с т. пл. 250—255° обрабатывают 0,2 *мл* **V** в диоксане, получают 0,16 *г* неочищ. **XIX**, которую переводят указанным способом в **XX**. Последний омыляют K_2CO_3 в р-ре CH_3OH. Продукт р-ции ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ и хроматографируют. Бензолом извлекают 6 *мг* **XXI**, т. пл. 141—144° (из ацетона-эф.-петр. эф.). $[\alpha]^{22}_D + 195,2 \pm 6°$ (*c* 0,274, ацетон). Сообщение 87 см РЖХим, 1955, 37401. Г. С.

9913. Уабагенин. II. Гидроксильные группы A/B-кольцевой системы. Снидеп, Тернер (Ouabagenin. II. The hydroxyl groups of the A/B ring system. Sneeden R. P. A., Turner Richard B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 1, 130—134 (англ.)

С целью выяснения деталей структуры уабагенина (**I**) исследовалась р-ция окисления 20,21-дигидроуабагенина (**II**) (Mannich, Siewert. Ber., 1942, **75**, 737). Продукт окисления под воздействием щелочей дает формальдегид и в-во фенольного характера. Образование CH_2O объясняется обратным альдольным расщеплением диенона (**III**), образовавшегося при дегидратации первичного продукта окисления — кетола (**IV**); при этом происходит ароматизация кольца *A* и возникает фенол (**Va**). Последний превращен в соответствующее метоксипроизводное (**Vб**) и моноацетат **Vб** (**Vв**). Дегидратация **Vв** $POCl_3$ в пиридне приводит к соответствующему $\Delta^{14,15}$-производному (**VI**). Гидрирование **VI** дает смесь продуктов, из которой с низким выходом выделено дигидропроизводное (**VII**), повидимому, 14β. При действии HCl в CH_3OH на **VI** происходит ароматизация кольца *B* и образуется производное β-метоксинафталина (**VIII**); положение OCH_3 у $C_{(2)}$ или $C_{(7)}$ исключается указанными выше превращениями кетола **IV**. Следовательно, кетогруппа в **IV** занимает положение у $C_{(3)}$ и один из ацетилируемых гидроксилов **I** находится у $C_{(1)}$. Авторы полагают, что придаваемое четвертому ацетилируемому гидроксилу **I** положение у $C_{(11)}$ (Jacobs, Bigelow, J. Biol Chem., 1932, **96**, 647) требует проверки. Гидрируют 7,2 *г* моногидрата **I** над 400 *мг* PtO_2 в 100 *мл* CH_3OH; за 24 часа поглощается 1 моль H_2, получают **II** (сольват с 1 молекулой CH_3OH), выход 6,0 *г*, т. пл. 260—262°. Р-р 2,4 *г* **II** в 100 *мл* воды упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 100 *мл* воды, добавляют Pt (из 300 *мг* PtO_2) в 40 *мл* воды и размешивают в атмосфере O_2 до поглощения 1 *экв* O (48 час.), получают **IV** (моногидрат), выход 2 *г*, т. пл. 228—230° (из воды), $[\alpha]_{5460} + 11,6°$ (*c* 1,0; в пиридине), $\nu_{макс}$ (в вазелиновом масле) 1724, 1788 *см*$^{-1}$. К р-ру 200 *мл* **IV**·H_2O в 1 *мл* воды добавляют 3 *мл* 5%-ного NaOH, оставляют в атмосфере N_2 на 2 часа при 20°, подкисляют разб. H_2SO_4 и перегоняют с паром. CH_2O улавливают в виде аддукта с димедоном, выход 43 *мг*. Р-р 2 *г* **IV** и твердого NaOH в 40 *мл* воды размешивают в атмосфере H_2 до получения прозрачного р-ра (15 мин.), добавляют при охлаждении (лед и соль) 10 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и постепенно добавляют твердого NaOH (5,2 *г*) до щел. р-ции (pH 10), размешивают еще 1 час, подкисляют 5 н. H_2SO_4, экстрагируют продукт этил-

ацетатом, оставляют р-р на 12 час. в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, р-ритель удаляют, остаток кристаллизуют из ацетона, получают Vб, выход 1,028 *г*, т. пл. 212—213°, $[\alpha]_{5460} + 44,8°$ (*c* 1,3; в пиридине), $\lambda_{макс}$ 276 *мμ* (ε 1764). Ацетилируют Vб $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N при 20° 24 часа, получают Vв, т. пл. 191—193° (из ацетона), $[\alpha]_{5460} - 27,2$ (*c* 1,8; в ацетоне). Р-р 200 *мг* Vв в 6 *мл* C_5H_5N обрабатывают 1 *мл* $POCl_3$ и оставляют на 24 часа, получают VI (сольват с 1 молекулой ацетона) выход 160 *мг*, т. пл. 180—182° (из ацетона), $[\alpha]_{5460} + 3,75°$ (*c* 1,6; в ацетоне), $\lambda_{макс}$ 276, 280—285 *мμ* (ε 2000, 1000), $\nu_{макс}$ (в $CHCl_3$) 1790, 1745, 1612, 1502, 812 $см^{-1}$. Гидрируют 620 *мг* VI над PtO_2, продукты р-ции хроматографируют на силикагеле, получают 103 *мг* VII, т. пл. 204—205° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5460} - 105°$ (*c* 1,3; в ацетоне), гидролизуют VII, получают VII-спирт, т. пл. 223—224°. 110 *мг* VI в 20 *мл* CH_3OH кипятят с 10 *мл* конц. HCl 7 час. в атмосфере H_2, охлаждают, разбавляют 150 *мл* воды, осадок фильтруют, растворяют в 60 *мл* CH_3OH и размешивают 2 часа с 100 *мг* PtO_2; р-р продукта р-ции в C_6H_6 адсорбируют на силикате магния и вымывают CH_2Cl_2, получают VIII, выход 30 *мг*, т. пл. 180—185° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5460} + 48°$ (*c* 1,0; в ацетоне). Сообщение I см. РЖХим, 1954, 25315. Э. М.

9914. Исследования стероидов. XXII. Уабагенин. I. Флори, Эренстейн (Investigations on steroids. XXII. Studies on ouabagenin. I. Florey K., Ehrenstein M.), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 7, 1174—1195 (англ.)

Строение продуктов ацетилирования уабагенина (I) «А» и «В» (Meyrat, Reichstein, Helv. chim. acta, 1948, **31**, 2104) определено как тетраацетат I (II) и триацетат I (III). При дальнейшем ацетилировании III получен II. В соответствующих продуктах окисления II и III — метиловых эфирах (IV) и (V) (см. ссылку выше) — определено так же четыре и три ацетильные группы. При ацетилировании V в условиях образования II из III получен IV. Омыление V или IV р-ром Na_2CO_3 приводит к метиловому эфиру, 1β, 3β, 5, (11?), 14,19-гексаокси-14β- этиановой к-ты (VI), последняя при ацетилировании дала смесь V и IV. Окисление N-бромацетамидом (VII) соединения, аналогичного вышеуказанным — метилового эфира 3β, 5, 14, 19-тетраокси-14 β-этиановой к-ты (VIII) (Ehrenstein, Jonson, J. Organ Chem., 1946, 11, 823) — привело к образованию метилового эфира 3-кето-5,14,19-триокси-14β-этиановой к-ты (IX). При действии реактива Жирара или хроматографировании на Al_2O_3 происходит дегидратация IX и образуется метиловый эфир Δ^4-3-кето-14,19-диокси-14β-этиеновой к-ты (X). Продукту аналогичного окисления VI на основании данных элементарного анализа и спектров придается строение метилового эфира 3-кето-1β, 5,(11?), 14,19-пентаокси-14β-этиановой к-ты (XI); при хроматографировании на Al_2O_3 XI дегидратируется и дает метиловый эфир Δ^1-3-кето-5, (11?), 14, 19-тетраокси-14β-этиеновой к-ты (XII). Ацетилированием XII в мягких условиях получен (11?), 19-диацетат XII (XIII), последний получен при одновременном ацетилировании и дегидратации XI. Положение двойной связи в XII следует из УФ-спектров и факта образования только одного ацетата XIII. При кипячении XIII в CH_3COOH происходит дальнейшая дегидратация и образуется метиловый эфир $\Delta^{1,4}$-3-кето-(11?). 19-диацетокси-14-окси-14β-этиадиеновой к-ты (XIV). Аналогичная обработка XII или XI приводит к ароматизации кольца *A* с образованием соединения, $C_{25}H_{32}O_8$ (XV), УФ-спектр которого аналогичен спектру эстрадиола. На основании изложенных выше данных гидроксильным группам приписывается положение у $C_{(1)}$, $C_{(3)}$, $C_{(5)}$, $C_{(19)}$. Для определения положения свободного гидроксила в триацетатах III или V, последний окислен CrO_3. Двум изолированным продуктам р-ции придается строение метиловых эфиров 1-кето-3β, (11?), 19-триацетокси-5,14-диокси-14β-этиановой (XVI) и Δ^2-1-кето,(11?), 19-диацетокси-5,14-диокси-14β-этиеновой (XVII) к-т на основании данных анализа и УФ-спектров, отличия XIII от XVII, а также литературных данных (Tamm, Reichstein, Helv., chim. acta, 1951, 34, 1224); отсюда следует положение гидроксила у $C_{(1)}$ в V и III

II, IV $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = COCH_3$; III. V $R^1 = R^3 = R^5 = COCH_3$, $R^2 = H$; VI $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = H$; II, III $R^4 =$ $= —C = CHCOOCH_2$; IV — VI $R^4 = COOCH_3$

VI с трифенилхлорметаном (XVIII) дает смесь моно- и диэфиров (XIX и XX) (Ehrenstein и др., J. Organ. Chem., 1950. 15, 264). Из продуктов ацетилирования XIX хроматографированием на Al_2O_3 выделен триацетат XIX, последний расщепляется кипячением с CH_3COOH на трифенилкарбинол и V. Для объяснения образования V предполагается или повышенная реакционноспособность OH у $C_{(1)}$ (по сравнению OH у $C_{(19)}$), или перегруппировка первоначального продукта гидролиза. Р-р 7,4 *г* I в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* пиридина оставляют при 28° на 17 час., выливают в 700 *мл* 3%-ной H_2SO_4, охлаждают, осадок экстрагируют $CHCl_3$, экстракт выпаривают и хроматографируют остаток на Al_2O. Из C_6H_6-$CHCl_3$ фракции (1 : 1) получают 2,546 *г* II, т. пл. 290—291° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}_D + 6,5°$. Из $C_6H_6 = CHCl_3$ (1 : 3) и $CHCl_3$-метанольной (49 : 1) фракции получают 4,173 *г* III, т. пл. 239—241°, $[\alpha]^{26}_D + 9,2°$. 137 *мг* III в 2 *мл* пиридина и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют при 27—30° на 7 суток, затем нагревают 6 час. при 60°, обрабатывают как указано выше, продукт хроматографируют на Al_2O_3, получают 102 *мг* II и 9,5 *мг* III. Озонируют 800 *мг* II в 100 *мл* этилацетата при —80° 1 час; остаток после удаления р-рителя восстанавливают Zn-пылью в CH_3COOH и продукт обрабатывают водно-метанольным р-ром $KHCO_3$ при 20° в течение ночи. Получают 264 *мг* 1β, 3β, (11?), 19-тетрацетокси-14β-прегнантриол-5,14,21-она-20 (XXI), т. пл. 202—206° (из этилацетата-эф). К 250 *мг* XXI в 6 *мл* CH_3OH добавляют 96 *мг* иодной к-ты в 3 *мл* воды и оставляют на 12 час; получают к-ту, выход 208 *мг*, т. пл. 297—298° (из ацетона), ее обрабатывают CH_2N_2, получают IV, т. пл. 252—256°, $[\alpha]^{26}_D + 6,2°$. К р-ру 2,768 *г* III в 300 *мл* ацетона добавляют 2,8 *г* $KMnO_4$, размешивают при 20° 6 час., ацетон отгоняют, остаток размешивают с 200 *мл* 0,5%-ной H_2SO_4, экстрагируют $CHCl_3$-спиртом (4 : 1), щел. вытяжки из экстракта (0,5 н. Na_2CO_3) подкисляют, экстрагируют $CHCl_3$, получают 1,083 *г* к-ты, а из нее V, т. пл. 155—158° (из этилацетата), $[\alpha]^{24}_D + 26,9°$. Ацетилируют V $(CH_3CO)_2O$ в пиридине 7 суток при 20° и 6 час. при 65—70°; после обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают IV. К 10 *г* IV в 200 *мл* CH_3OH добавляют 300 *мл* 0,5 н. Na_2CO_3, оставляют при 20° на 12 час., CH_3OH удаляют, экстраги-

руют $CHCl_3$ -спиртом (3 : 1), из экстракта получают 3,30 *г* **VI**, т. пл. 238—242°, $[\alpha]_D^{24} - 5,1°$. Омыляют **V** вышеуказанным способом, получают также **VI**. Ацетилируют 30,2 *мг* **VI** в 1 *мл* пиридина 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 20° в течение 6 дней, после обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 из фракции эфир-этилацетат (9 : 1) получают 17,7 *мг* **IV** и 9,7 *мг* **V**—из фракции эфир-этилацетат (1 : 1). Р-р 75 *мг* **VIII** в 5 *мл* *трет*-C_4H_9OH и 2 *мл* воды окисляют 59 *мг* **VII** 16 час. при 30°, продукт р-ции (70,4 *мг*) растворяют в 3 *мл* спирта, добавляют 150 *мг* реактива Жирара и 0,1 *мл* CH_3COOH, затем кипятят 1 час, выливают в охлажд. р-р 65 *мг* Na_2CO_3 в 6 *мл* воды, из эфирного экстракта выделяют 40,3 *мг* **X**, т. пл. 174—176° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{28} + 109,3°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 242 *мμ* (ε 13,800). Обрабатывают 35 *мг* **VIII** 27 *мг* **VII** как в предыдущем случае, при хроматографировании продуктов р-ции на Al_2O_3 из фракций эфир-этилацетат (3 : 7) и этилацетат получают 8 *мг* **X** и 18,7 *мг* **IX**—из этилацетата и этилацетата- CH_3OH (24 : 1), т. пл. 191—193° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{21} + 54,6°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 228, 280 *мμ*. 747 *мг* **VI** в 25 *мл* *трет*-C_4H_9OH и 10 *мл* воды окисляют 1,05 *г* **VII** 16 час. при 20°, реакционную массу выливают в р-р 1 *г* Na_2SO_3 в 60 *мл* воды, экстрагируют этилацетатом (30 порций по 50 *мл*). получают 405,6 *мг* **XI**, т. пл. 208—210° (из ацетона). Хроматографируют 175 *мг* неочищ. **XI** на Al_2O_3 из фракции этилацетат-CH_3OH (49 : 1), получают 112,9 *мг* **XII**, т. пл. 242—244° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{27} + 54,0°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 234 *мμ* (ε 10,000). **XI** или **XII** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине 12 час. при 20° и 3 часа при 60°, получают **XIII**, т. пл. 240—242°, $[\alpha]_D^{27} + 60,3°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 231 *мμ* (ε 11,500). Р-р 55 *мг* **XIII** в 3 *мл* CH_3COOH кипятят 1 час, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 из фракции петр. эфир-C_6H_6 получают 27,4 *мг* **XIV**—некристаллизующееся в-во, $[\alpha]_D^{28} + 77,6°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 240 *мμ* (ε 12,500). При аналогичной обработке **XII** получают **XV**—некристаллизующееся в-во, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 278 *мμ* (ε 1,400). Окисляют 114,2 *мг* **V** в CH_3COOH 32 *мг* CrO_3 при 20°, остаток разбавляют 50 *мл* воды и экстрагируют этилацетатом, выпаривают экстракт, остаток хроматографируют на Al_2O_3 из фракций эфир-этилацетат (9 : 1) получают 20,5 *мг* **XVI**, т. пл. 100—105°, $[\alpha]_D^{27} + 18,0$; из последующих фракций выделяют 16,2 *мг* **XVII**, т. пл. 187—188°, $[\alpha]_D^{27} - -36,3°$, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 222 *мμ* (ε 12,500). К р-ру 1,00 *г* **VI** в 10 *мл* пиридина добавляют 730 *мг* **XVIII**, нагревают при 105° 6 час., выливают в 60 *мл* ледяной воды, экстрагируют этилацетатом (3 : 1), хроматографируют продукты р-ции на Al_2O_3, из эфира-C_6H_6 (1 : 1) получают 270,9 *мг* трифенилкарбинола, 126,5 *мг* **XX**—из C_6H_6-эфира (9 : 1), т. пл. 243—245°, $[\alpha]_D^{27} + 7,3°$ и 586 *мг* **XIX**, из этилацетата некристаллизующееся в-во, $[\alpha]_D^{26} + 2,3°$. При проведении той же р-ции с 2 молями **XVIII** получают **XX** и **XIX** с выходом 41 и 50% соответственно. Ацетилируют 86 *мг* **XX** в 1,5 *мл* пиридина 0,75 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 12 час. при 30° и 3 час. при 60°; продукт хроматографируют на Al_2O_3, из фракции петр. эфир-C_6H_6 получают 15,6 *мг* ацетата **XX**, т. пл. 169–171°, $[\alpha]_D^{24} + 12,1°$. **XIX** ацетилируют как в предыдущем случае, при хроматографировании на Al_2O_3 получен триацетат **XIX**, т. пл. 269—270° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25} - 26,5°$. Р-р 28,3 *мг* триацетата **XIX** в 2 *мл* 95%-ной CH_3COOH оставляют при 20° на семь дней, разбавляют 100 *мл* этилацетата, промывают р-ром $NaHCO_3$. После хроматографирования на Al_2O_3 из фракции эфир-этилацетат (3 : 2) получают 11,1 *мг* **V**. Проведение той же р-ции в кипящей CH_3COOH (1,5 часа) поднимает выход **V** до 80%. Сообщение **XXI** см. РЖХим, 1955, 14078. Э. М.

9915. **Исследования стероидов. XXIII. 6-Оксипроизводные 17α-оксипрогестерона и соединения S Рейхштейна. Исследование 6β, 11α-диоксипрогестерона. Флори, Эренстейн** [Investigations on steroids. XXIII. 6-hydroxy derivatives of 17α-hydroxyprogesterone and Reichstein's compound S. Studies on 6β, 11α-dihydroxyprogesterone. Florey Klaus, Ehrenstein Maximilian), J. Organ. Chem., 1954, 19, № 8, 1331—1350 (англ.)

Изучение 6-оксистероидов представляет интерес, поскольку не только микроорганизмы, но и организм млекопитающих способны гидроксилировать стероиды при C_6. Авторы синтезировали 6α, 17α-диоксипрогестерон (**I**), 6α, 17α-диокси-11-дезоксикортикостерон (**II**) и их 6-эпимеры (**III**) и (**IV**) соответственно. Δ^5-Прегнендиол-3β, 17α-он-20 (**V**) при окислении $C_6H_5CO_3H$ дает 5,6α-оксидоаллопрегнандиол-3β, 17α-он-20 (**VI**), наряду с небольшим кол-вом аллопрегнантетрол-3β,5,6β, 17α-она-20 (**VII**). Ацетолиз **VI** приводит к смеси 6-ацетата **VII** (**VIII**) и 3,6-ацетата **VII** (**IX**), полученного также ацетилированием **VII** и **VIII**. При окислении CrO_3 **VIII** дает 6-ацетат аллопрегнантриол-5,6β, 17α-диона-3,20 (**X**) и в качестве побочных продуктов 6-ацетат андростандиол-5,6β-диона-3,17 (**XI**) и 6-ацетат андростантриол-3β, 5, 6α-она-17 (**XII**). Дегидратация **X** кипячением с лед. CH_3COOH или под влиянием HCl (газа) в $CHCl_3$, не содержащем спирта, приводит к 6-ацетату **III** (**XIII**). При дегидратации **X** под влиянием HCl (газа) в $CHCl_3$, содержащем спирт, образуется наряду с **XIII** главным образом 6-ацетат **I** (**XIV**). Показано, что **XIII** в указанных условиях эпимеризуется в **XIV**. При обработке 3%-ным р-ром H_2SO_4 в лед. CH_3COOH **III** перегруппировывается в аллопрегнанол-17α-трион-3,6,20 (**XV**), в то время как **I** в тех же условиях дает лишь незначительное кол-во **XV**. Исходным в-вом для синтеза **II** и **IV** служил Δ^5-прегнентриол-3β, 17α, 21-он-20 (**XVI**). Изучена направленность щел. гидролиза (CH_3ONa, атмосфера N_2, 20°) 3,21-диацетата **XVI** (**XVII**) в зависимости от времени проведения р-ции. Выход 3-ацетата **XVI** (**XVIII**) и **XVI** составляет: через 30 мин. 50% и 8%, через 3 часа 20% и 49%, через 16 час. 85% **XVI**. Ацетилирование **XVI** 1,1 *экв.* $(CH_3CO)_2O$ в пиридине приводит к 21-ацетату **XVI** (**XIX**), образующему с $C_6H_5CO_3H$ 21-ацетат 5,6α-оксидоаллопрегнантриол-3β, 17α, 21-она-20 (**XX**). При ацетолизе **XX** дает смесь 6,21-диацетата аллопрегнанпентол-3β, 5, 6β, 17α, 21-она-20 (**XXI**) и соответствующего 3,6,21-триацетата (**XXII**). При окислении CrO_3 **XXI** дает 6,21-диацетат аллопрегнантетрол-5,6β, 17α, 21-диона-3,20 (**XXIII**). Повидимому, р-ция в данном случае сопровождается также и отщеплением боковой цепи, так как при дегидратации продукта окисления **XXI** были выделены ацетат Δ^4-андростенол-6β-диона-3,17 и его 6α-эпимер. Дегидратация **XXIII** кипящей лед. CH_3COOH или HCl (газа) в свободном от спирта $CHCl_3$ приводит к 6,21-диацетату **IV** (**XXIV**), эпимеризующемуся под влиянием HCl в $CHCl_3$, содержащем спирт, в 6,21-диацетат **II** (**XXV**). **III** и **IV** оказались идентичными продуктам, полученным ранее микробиологич. гидроксилированием 17α-оксипрогестерона и 17α-окси-11-дезоксикортикостерона (РЖХим, 1954, 18119; 18120). При испытании на удержание Na **II** обладает 2—6%-ной активностью ацетата дезоксикортикостерона, в то время как **IV** оказывает противоположное действие. Изомеризация диацетата 6β, 11α-диоксипрогестерона (**XXVI**) (полученного микробиологич. гидроксилированием) под влиянием HCl (газа) в $CHCl_3$, содержащем 0,8%

спирта, сопровождается эпимеризацией боковой цепи и при этом наряду с диацетатом 6α, 11α-диоксипрогестерона (**XXVII**) образуется диацетат 6α, 11α-диокси-17α-прогестерона (**XXVIII**). Строение **XXVII** и **XXVIII** установлено методом разностей значений M_D.

I, II, XIV, XXV (R′ — α-положение)
III, IV, XIII, XXIV (R′ — β-положение)
V, XVI—XIX
VI, XX, XXIX
VII—X, XXI—XXIII

I, III R = R″ = H, R′ = OH; **II, IV** R = R′ = OH, R″ = H; **V, VI** R = OH, R′ = H; **VII** R = R″ = OH, R′ = H; **VIII** R = OH, R′ = H, R″ = CH_3COO; **IX** R = R″ = CH_3COO, R′ = H; **X** R = O, R′ = H, R″ = CH_3COO; **XIII, XIV** R = R″ = H, R′ = CH_3COO; **XVI** R = R′ = OH; **XVII** R = R′ = CH_3COO; **XVIII** R = CH_3COO, R′ = OH; **XIX, XX** R = OH, R′ = CH_3COO; **XXI** R = OH, R′ = R″ = CH_3COO; **XXII** R = R′ = R″ = CH_3COO; **XXIII** R = O, R′ = R″ = CH_3COO; **XXIV, XXV** R = R′ = CH_3COO, R″ = H; **XXIX** R = R′ = CH_3COO

1 *г* **V** окисляют 620 *мг* $C_6H_5CO_3H$ (20°, 72 часа). После обработки и хроматографирования получают **VI**, выход 85%, т. пл. 222—225° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]_D^{27}$ —42,2° (абс. сп.), и **VII**, выход 1%, т. пл. 255—258° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{27}$ —21,9° (абс. сп.). 1,072 *г* **VI** дают при кипячении с 15 *мл* лед. CH_3COOH и последующем хроматографировании 144 *мг* **IX**, т. пл. 190—192° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25}$ —73,2°, и 850 *мг* **VIII**, т. пл. 245—246° (из этилацетата-эф.), $[\alpha]_D^{25}$ —69,4°. **IX** получают также ацетилированием 23 *мг* **VIII** или 23 *мг* **VII** $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, выход 15,8 *мг* и 20,4 *мг* соответственно. 1,189 *г* **VIII** в лед. CH_3COOH окисляют 200 *мг* CrO_3 в 3,5 *мл* 85%-ной CH_3COOH (12 час., 7°). После обработки и хроматографирования на силикагеле выделяют **X**, выход 25%, т. пл. 194—195° (из этилацетата-эфира), $[\alpha]_D^{29}$ —50,5°, **XI**, выход 13%, т. пл. 218—219° (из этилацетата-эф.), **XII**, выход 1%, т. пл. 286—288° (из этилацетата-эф.), и неизмененный **VIII**, выход 22%. Через р-р 156 *мг* **X** в $CHCl_3$, не содержащем спирта, пропускают HCl (1,5 часа, при т-ре от —7 до —12°). После нейтрализации хроматографируют и получают **XIII**, выход 50%, т. пл. 95—100° и 194—195° (из ацетона-эф.), $\lambda_{макс}$ 235 *мμ* (ε 12 100), $[\alpha]_D^{27}$ + 15,6°, и 5,6 *мг* исходного **X**. 137 *мг* **X** в 8 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 1,5 часа, удаляют р-ритель, нейтрализуют, хроматографируют и выделяют **XIII**, выход 65%. 106 *мг* **VII** и 17 *мг* KOH в 8,5 *мл* абс. спирта выдерживают в атмосфере N_2 35 мин. при 20°, хроматографируют и получают 17 *мг* **III**, т. пл. 243—245° (из ацетона), $\lambda_{макс}$ 236 *мμ* (ε 14 000), $[\alpha]_D^{30}$ + 6,8° (7,02 *мг*, α + 0,05°). Через р-р 185,7 *мг* **X** в 25 *мл* $CHCl_3$ и 0,2 *мл* абс. спирта пропускают HCl (2 часа, —10°), нейтрализуют, хроматографируют и выделяют **XIV**, выход 49%, т. пл. 199—200° (из ацетона-эф.-петр. эф. и этилацетата-эф.), $\lambda_{макс}$ 237 *мμ* (ε 16 400), $[\alpha]_D^{27}$ + 62,2°, и **XIII**, выход 8%. В тех же условиях 385 *мг* **XIII** дают 90% (неочищ.) **XIV**. Гидролиз 141 *мг* **XIV** (9,5 *мг* Na, абс. CH_3OH, атмосфера N_2, 1,5 часа, 20°) приводит к **I**, выход 76%, т. пл. 268—270° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (ε 14 900), $[\alpha]_D^{25}$ + 96,2°. 28 *мг* **III** в 2 *мл* лед. CH_3COOH и 0,2 *мл* 3%-ной H_2SO_4 (40 час., 20°) дают **XV**, выход 48%, т. пл. 278—280° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]_D^{26}$ —43,5°. Аналогично **XV** получают из **I**. Ацетилирование 148,8 *мг* **XVI**, т. пл. 240—242°, $[\alpha]_D^{30}$ —15,7° (абс. сп. 15,67 *мг*; α — 0,25°), с помощью 0,047 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в пиридине-эфире (7 дней, 20°) приводит к **XIX** (выделен хроматографированием на силикагеле), выход (неочищ.) 60,1%, т. пл. 215—216° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{30}$ — 10,2°, и 16 *мг* (неочищ.) **XVII**. 98,4 *мг* **XIX** окисляют 37 *мг* $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ (20 час. при охлаждении и 16 час., 20°). После обработки и хроматографирования выделяют **XX**, выход 75%, т. пл. 238—239° (из этилацетата) $[\alpha]_D^{24}$ — 20,8°. Аналогично из 99,3 *мг* **XVII** получают 32 *мг* 3,21-диацетата 5,6α-оксидоаллопрегнанол-17α-она-20 (**XXIX**), т. пл. 211—212° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{26}$ —27,2°. **XXIX** получают также ацетилированием **XX**. Ацетолиз **XX** в условиях получения **VI** приводит к **XXI** выход 52%, т. пл. 140—141° (из этилацетата-петр. эф.) $[\alpha]_D^{24}$ —19,8°, и **XXII**, выход 10%, т. пл. 153—154° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{21}$ —7,3°. Аналогично 32,4 *мг* **XXIX** дают 20,6 *мг* **XXII**. 59,6 *мг* **XXI** в 1,5 *мл* лед. CH_3COOH окисляют 8,66 *мг* CrO_3 в 2,6 *мл* 90%-ной CH_3COOH (12 час., 20°) в **XXIII**, выход 47%, т. пл. 196—197° (из эф.), $[\alpha]_D^{26}$ —2,7°. Кипятят 1 час. 113 *мг* неочищ. **XXIII** в 4 *мл* лед. CH_3COOH. После обработки получают **XXIV**, выход 65%, т. пл. 191—192° (из этилацетата-петр. эф.), $\lambda_{макс}$ 234, 5 *мμ* (ε 13 300), $[\alpha]_D^{26}$ + 62,2°. Через р-р 38,2 *мг* **XXIII** в 10 *мл* $CHCl_3$, не содержащего спирта, пропускают HCl (1,5 часа, —12°), получают **XXIV**, выход 25%. Щел. гидролиз **XXIII** (KOH, абс. спирт, атмосфера азота, 1 час, 20°) приводит к **IV** (выделен хроматографированием на силикагеле), выход 65%, т. пл. 229—233° (из ацетона-эф.), $\lambda_{макс}$ 235 *мμ* (ε 13 100), $[\alpha]_D^{27}$ + 43,7° (хлф. с 3 каплями сп.). Через р-р 878 *мг* **XXIV** в 50 *мл* $CHCl_3$ и 0,4 *мл* абс. спирта пропускают HCl (2,5 часа, — 10°), хроматографируют и выделяют **XXV**, выход 72%, т. пл. 184—185°, $\lambda_{макс}$ 236 *мμ* (ε 16 800), $[\alpha]_D^{27}$ + 105,5°, идентичный продукту, полученному ацетилированием **II**. При щел. гидролизе (в условиях получения **I**) **XXV** дает **II**, выход 49%, т. пл. 219—221° (из ацетона), $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (ε 14 500), $[\alpha]_D^{25}$ + 119,1° (сп.), $[\alpha]_D^{25}$ + 111,3° (хлф с 0,05 *мл* сп.). Через р-р 505 *мг* **XXVI** в 60 *мл* $CHCl_3$, содержащего 0,8% спирта, пропускают HCl (2 1/4 часа, — 10°). После обработки и хроматографирования получают **XXVIII**, выход 90,1 *мг* (неочищ.), т. пл. 186—188° (из ацетона-эф.), $\lambda_{макс}$ 235 *мμ* (ε 14 800), $[\alpha]_D^{26}$ —9,6°, и аморфный **XXVII**, выход 152,7 *мг* (неочищ.). $\lambda_{макс}$ 235 *мμ* (ε 14 000), $[\alpha]_D^{28}$ + + 107,5° (7,73 *мг*; α + 0,83°), образующий при щел. гидролизе (Na, CH_3OH, атмосфера N_2, 12 час., 20°) 6α, 11α-диоксипрогестерон (**XXX**), выход 22 *мг*, т. пл. 241—242° (из CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 241 *мμ* (ε 13 200), $[\alpha]_D^{26}$ + + 127,3° (хлф. с 0,1 *мл* сп.). Судя по данным, полученным при хроматографировании на бумаге, этот образец содержит 8% 11α-оксиаллопрегнан-3,6,20-триона, что дает для **XXX** $[\alpha]_D^{26}$ +135,7°, $\varepsilon_{макс}$ 14 400. УФ-спектры определены в абс. спирте, $[\alpha]_D$ в $CHCl_3$, хромато-

графирование производилось на нейтр. Al_2O_3, исключения оговорены. Л. Б.

9916. Исследования стероидов. XXIV. 19-окси-11-дезоксикортикостерон и 19-оксипрогестерон. Барбер, Эренстейн (Investigations on steroids. XXIV. 19-hydroxy-11-desoxycorticosterone and 19-hydroxyprogesterone. Barber G. Winston, Ehrenstein Maximilian), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 11, 1758—1765 (англ.)

С целью исследования физиологич. свойств синтезированы некоторые аналоги кортизона и прогестерона, исходя из строфантидина. 19-ацетокси-3-кето-Δ^4-этиеновую к-ту (I), полученную ранее из строфантидина (Herzig, Ehrenstein, J. Organ. Chem., 1952, **17**, 713), переводят через хлорангидрид в 19-ацетокси-21-диазопрогестерон (II). При этом в качестве побочного продукта образуется амид I (III), полученный также непосредственно из I. Нагревание II с CH_3COOH приводит к 19,21-диацетату 19-окси-11-дезоксикортикостерона (IV), из которого омылением $KHCO_3$ получают 19-моноацетат (V). Омыление II с $KHCO_3$ дает 19-окси-21-диазопрогестерон (VI). Нагреванием VI с CH_3COOH был получен 21-ацетат 19-окси-11-дезоксикортикостерона (VII), который при омылении с $KHCO_3$ дает 19-окси-11-дезоксикортикостерон (VIII). Действием на VI конц. HJ, а затем KJ и $Na_2S_2O_3$ приготовляют 19-оксипрогестерон (IX), который переводят в 19-ацетат (X). Na-соль I (из 233,4 *мг* I) обрабатывают при 0° 1 *мл* $(COCl)_2$ в C_6H_6 в присутствии пиридина. Полученный хлорангидрид с эфир. р-ром CH_2N_2 переводят в смесь, которую хроматографируют на Al_2O_3, получают аморфный II, выход 88%. Из остатка после омыления выделяют амид 19-окси-3-кето-Δ^4-этиеновой к-ты (XI), т. пл. 274—276° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{21,5}+117°$ (7.66 *мг* в 2 *мл* хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 242 *мμ* (ε 13 300). XI получают также действием NH_3 на хлорангидрид I с последующим омылением. Аналогичным образом из 50 *мг* 3-кето-Δ^4-этиеновой к-ты получают ее амид, выход 23,2 *мг*, т. пл. 260—261° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{23}+127°$ (12,71 *мг* в 2 *мл* хлф). Р-р 108 *мг* II в 5 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 100° 30 мин. Хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 52,5 *мг* IV, т. пл. 126—127° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{25}+210°$ (10,21 *мг* в 2 *мл* хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 239 *мμ* (ε 13 400). Омылением (19 час., 20°) 58,3 *мг* IV в CH_3OH с помощью $KHCO_3$ в атмосфере N_2 с последующей хроматографией получают 17,2 *мг* V, т. пл. 189—190° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{25}+215°$ (7,89 *мг* в 2 *мл* хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 239 *мμ* (ε 16 000). Из остатка выделяют 12,9 *мг* неочищ. VIII. Р-р 18 *мг* VI, т. пл. 166°, в 1 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 100° 30 мин., получают VII, выход 13,5 *мг*, т. пл. 197—199° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{24}+178°$ (9,04 *мг* в 2 *мл* хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 242 *мμ* (ε 13 500). Омыление смеси 8 *мг* V и 8 *мг* IV K_2CO_3 в CH_3OH (16 час., 20°) приводит к 5,8 *мг* VIII, т. пл. 163—165° (из водн. сп.), $[\alpha]_D^{25}+180°$ (2 *мг* в 2 *мл* хлф), $\lambda_{макс}$ (сп.) 242 *мμ* (ε 18 500). Аналогичным образом из 75 *мг* VII получают 45 *мг* VIII. Р-р 40 *мг* VI в 10 *мл* $CHCl_3$ встряхивают с 2 *мл* конц. HJ, затем с KJ и $Na_2S_2O_3$, получают 29 *мг* IX, т. пл. 171—172° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{24}+185°$, $\lambda_{макс}$ (сп.) 242 *мμ* (ε 12 900). Ацетилированием 12 *мг* IX получают X, выход 12,2 *мг*, с двойной т. пл. 89—95° и 125—126° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{25}+212°$ (7,63 *мг* в 2 *мл* хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 239 *мμ* (ε 17 300). VIII при испытании на крысах показал 2% активности гидрокортизона, IX при испытании на кроликах показал 10% активности прогестерона. Г. С.

9917. Стероидные сапогенины. XXXVI. Частичный синтез гитогенина. Херран, Розенкранц, Зондхеймер (Steroidal sapogenins. XXXVI. Partial synthesis of gitogenin. Herran J., Rosenkranz G., Sondheimer Franz), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5531—5533 (англ.)

Сообщается о частичном синтезе гитогенина. 6-бром-Δ^4-22α-спиростенон-3 (I) (см. Romo J., Ringold H. J., Rosenkranz G., Djerassi C., J. Organ. Chem., 1951, **16**, 1873) при нагревании с безводн. $KOCOCH_3$ в лед. CH_3COOH переходит в ацетат Δ^4-22-спиростенол-2α-она-3 (II). Гидрирование II над Pd/C приводит к ацетату 22α,5α-спиростанол-2α-она-3 (III), который при восстановлении с $LiAlH_4$ дает 22α,5α-спиростандиол-2α, 3β (IV), идентичный гитогенину. Таким образом установлена конфигурация OH-групп в этом сапогенине, а также в каммогенине, маногенине, юккагенине и лилагенине. Бромированием ацетата тигогенина синтезируют ацетат 23-бромтигогенина (V), омыление которого с последующим окислением CrO_3 приводит к 23-бром-22α,5α-спиростанону-3 (VI). Обработкой VI с $Pb(OCOCH_3)_4$ с последующим дебромированием Zn получают ацетат 22α,5α-спиростанол-2β-она-3 (VII), отличный от III. Восстановлением VII с $LiAlH_4$ синтезируют 22α,5α-спиростандиол-2β,3β (VIII). Омыление III с последующим окислением CrO_3 приводит к гитогеновой к-те (IX), которая может быть также получена и при окислении VIII. Кипячением (24 часа) смеси 42 *г* I, 96 *г* безводн. $KOCOCH_3$ и 500 *мл* лед. CH_3COOH синтезируют II, выход 25%, т. пл. 245—246° (из ацетона), $[\alpha]_D -18°$ (хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 240 *мμ* (lg ε 4,23), ИК спектр (хлф.): 1736, 1684 $см^{-1}$. Гидрированием 2 *г* II в этилацетате над Pd/C получают III, выход 52%, т. пл. 226—228° (из CH_3OH-этилацетата), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1736 $см^{-1}$. Восстановлением III $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране приводит к IV, выход 81%, т. пл. 270—272° (из бзл.), $[\alpha]_D -64°$, диацетат, т. пл. 240—242° (из ацетона-гексана), $[\alpha]_D -93°$. Кипячением р-ра 60 *г* V и 20 *г* KOH в 12 *л* CH_3OH (1 час) получают 51,2 *г* 23-бромтигогенина, т. пл. 184—186° (разл., из CH_3OH-этилацетата). Последний окисляют в водн. CH_3COOH CrO_3 при 20°, выделяют VI, выход 40,6 *г*, т. пл. 214—216° (из ацетона) $[\alpha]_D -45°$, $\nu_{макс}$ (хлф.) 1700 $см^{-1}$. Смесь 40 *г* VI, 1,4 *л* лед. CH_3COOH и 49 *г* $Pb(OCOCH_3)_4$ нагревают при 100° 5 час, получают ацетат 23-бром-22α,5α-спиростанол-2β-она-3, выход неочищ. 20,8 *г*, т. пл. 215—220° (из бзл.-гексана). Дебромированием последнего Zn-пылью в спирте с последующей хроматографией на Al_2O_3 выделяют 5,7 *г* VII, т. пл. 230—231° (из CH_3OH), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1736 $см^{-1}$. 1,3 *г* VII при восстановлении с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране дают VIII, выход 0,76 *г*, т. пл. 266—267° (из ацетона), диацетат, т. пл. 237—238° (из ацетона), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1736 $см^{-1}$. Омыление 0,2 *г* III с Na_2CO_3 в CH_3OH приводит к кетолу, который при окислении CrO_3 в среде $CHCl_3$-CH_3COOH при 20° дает 85 *мг* IX, т. пл. 240—242° (из разб. CH_3COOH), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1700 $см^{-1}$. Аналогичное окисление 0,2 *г* VIII дает 0,12 *г* IX. Сообщение 35 см. РЖХим, 1956, 944. Г. С.

9918. Стероидные сапогенины. XXXVII. Эксперименты в ряду гекогенина (Часть 6). Превращение в кортизон. Дьерасси, Рингольд, Розенкранц (Steroidal sapogenins. XXXVII. Experiments in the hecogenin series (Part 6). Conversion to cortisone. Djerassi Carl, Ringold Howard J., Rosenkranz G.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5533—5536 (англ.)

Исходя из гекогенина, синтезированы продукты, необходимые для синтеза кортизона. Известный ранее

(Djerassi C. и др., J. Organ. Chem., 1951, **16**, 303) 22α,5α-спиростандиол-3β,12β-он-11 (**I**) при окислении с Bi_2O_3 в CH_3COOH дает смесь продуктов, которую дальнейшим ацетилированием переводят в 3,11-диацетат-Δ^9-22α,5α-спиростендиол-3β,11-она-12 (**II**). Омыление **II** приводит к смеси 22α,5α-спиростанол-3β-диона-11,12 (**III**) и его 11-енольной формы (**IV**). Восстановление смеси **III** и **IV** по Кижнеру приводит к смеси 22α,5α-спиростанол-3 она-11 (**V**), 22α,5α-спиростандиола-3β, 11β и 22α,5α-спиростанола-3β (тигогенина). Окислением этой смеси CrO_3 получают 22α,5α-спиростандион-3,11 (**VI**). Однако, если эту смесь обрабатывают $(CH_3CO)_2O$, а затем окисляют CrO_3, то выделяют 3 ацетат **V** (**VII**). Восстановление **VI** над скелетным Ni приводит к **V**. При обработке **III** этилентиогликолем выделяют циклич. 12-этилентиокеталь **III** (**VIII**), восстановлением которого над скелетным Ni получают **V**, необходимый для синтеза кортизона. 3-ацетат **I** (**IX**) переводят в 12-тозилат **IX** (**X**), обработкой которого скелетным Ni синтезируют **IX**, а действием $LiAlH_4$ получают 22α,5α-спиростантриол-3β, 11β, 12β (**XI**). Смесь 10 *г* **I**, 15 *г* Bi_2O_3 и 90 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 30 час., продукт р-ции ацетилируют ($(CH_3CO)_2O$-пиридин, кипячение 4 часа) и раскристаллизовывают из C_6H_6-гексана. Выделяют 3,12-диацетат **I**, выход 13%, т. пл. 215—217°, и **II**, выход 70%, т. пл. 188—192° (из гексана), $[\alpha]^{20}_D$+14° (хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 244 *мμ* (lg ε 4,05), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1736, 1728, 1700 $см^{-1}$. Омыление **II** кипячением с 1,5%-ным спиртовым KOH приводит к смеси **III** и **IV**, выход 98%, т. пл. 182—193°, из которой выделяют **IV**, т. пл. 196—197° (из бзл.-гексана), $[\alpha]^{20}_D$—21° (хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 282 *мμ* (lg ε 3,28), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1700 $см^{-1}$. 2 *г* метилового эфира 3α,12α-диокси-11-кетохолановой к-ты окисляют с Bi_2O_3 как указано выше, после ацетилирования выделяют енолацетат метилового эфира 3α-ацетокси-11,12-дикетохолановой к-ты; выход 58%, т. пл. 130—132° (из гексана), $\lambda_{макс}$ (сп.) 244 *мμ* (lg ε 3,97), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1736, 1726, 1702 $см^{-1}$. Восстановлением смеси **III** и **IV** нагреванием с KOH и NH_2NH_2 в этиленгликоле (190; 3 часа) с последующим окислением продукта р-ции CrO_3 в CH_3COOH (20°, 16 час.) и хроматографированием получают **VI**, выход 13%, т. пл. 236—237° (из бзл.-гексана), $[\alpha]^{20}_D$—16° (хлф.), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1704 $см^{-1}$. 8 *г* смеси **III** и **IV** ацетилируют, а затем окисляют CrO_3 в CH_3COOH, хроматографированием на Al_2O_3 выделяют ацетат тигогенина, выход 1,22 *г*, т. пл. 202—204°, и **VII**, выход 11%, т. пл. 220—225° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}_D$—30° (хлф.). Восстановлением **VI** в спирте над скелетным Ni при 20° получают **V**, выход 77%, т. пл. 223—226° (из ацетона), $[\alpha]^{20}_D$—29° (хлф.), $\nu_{макс}$ (хлф.) 1702 $см^{-1}$. Обработкой 1 *г* **III** 4 *мл* этилентиогликоля в присутствии HCl синтезируют **VIII**, выход 32%, т. пл. 289—291° (из ацетона). Смесь 0.32 *г* **VIII** кипятят (3,5 часа) в 55 *мл* спирта с 5 *г* скелетного Ni, приготовляют **V**, выход 38%. Р-р 2 *г* **I** в 50 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 17 час., выделяют **IX**, выход 57%, т. пл. 217—221° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}_D$—30° (хлф.), $\nu_{макс}$ (CS_2) 1736, 1708 $см^{-1}$. **IX** получают также с выходом 62% при обработке (20 час., 20°) **I** в лед. CH_3COOH, насыщ. HCl. Взаимодействием **IX** с *n*-$C_7H_7SO_2Cl$ синтезируют **X**, выход 69%, т. пл. 140—145° (из эф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 226 *мμ* (lg ε 4,22). 0,5 *г* **X** при кипячении в спирте со скелетным Ni в течение 19 час. дают 0,12 *г* **IX**. Кипячение (8 час.) 0,5 *г* **X** с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране приводит к **XI**, выход 0,2 *г*, т. пл. 261—263° (из CH_3OH). Г. С.

9919. **О сердечных глюкозидах. Сообщение 37. Кристаллизация дезацетилланатозидов «А» и «В» (пурпуреагликозидов «А» и «В»).** **Штолль, Крейс, Вартбург** (Die Kristallisation der Desacetyl-lanatoside A und B (Purpureaglykoside A und B). 37. Mitteilung über Herzglykoside. Stoll A. von, Kreis W., Wartburg A. von), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 4, 1134—1148 (нем.)

В кристаллич. форме получены дезацетилланатозиды «А» (**I**) и «В» (**II**). Р-р 10 *г* ланатозида «А» в 2,5 *л* CH_3OH разбавляют холодным р-ром 10 *г* $KHCO_3$ в 500 *мл* воды, выдерживают 10 дней (∼ 20°), упаривают в вакууме до 600 *мл*, многократно извлекают смесью $CHCl_3$+ спирт (9 : 1, по 100 *мл*), вытяжки промывают водой, высушивают (Na_2SO_4), выпаривают; выход **I** 10 *г*. Р-р 1 *г* **I** в 2 *мл* пиридина + 2 *мл* этилацетата хроматографируют на колонке с 180 *г* силикагеля + + 100 *мл* воды, вымывают этилацетатом + 2% CH_3OH (по 100 *мл*). Кристаллич. продукт, полученный выпариванием фракций 24—31, перекристаллизовывают из CH_3OH + этилацетат или из спирта-эфира (выход 4,5 *г* из 9 *г* сырого **I**), очищают растворением в 80-кратном кол-ве кипящего абс. спирта, теплый р-р постепенно разбавляют двойным объемом эфира. После прибавления затравки выделяется кристаллич. **I**. Без затравки кристаллизация наступает после длительного стояния; т. пл. **I** 275—280° (из сп.-эф.). Р-р 1,06 *г* **I** из *Digitalis purpurea* в смеси 10 *мл* CH_3OH + + 2 *мл* воды + 12 *мл* этилацетата хроматографируют на колонке с 800 *г* инфузорной земли, 400 *мл* воды, вымывают влажным этилацетатом + 4% CH_3OH. Продукт, полученный выпариванием фракций, дающих по р-ции Келлера — Килиани чисто коричневую окраску, кристаллизуют из спирта + эфир. Сырые кристаллы хроматографируют, как описано выше, на силикагеле; т. пл. **I** 278—281° (из сп.+ этилацетат). $[\alpha]_D$+ 10,8° (*c* 0,532; 75%-ный сп.); —5,1° (*c* 0,494; пиридин); число распределения 87 (в $CHCl_3$ из смеси CH_3OH, $CHCl_3$, вода 1 : 1 : 1,25°). Кислотный гидролиз **I** (1,50 *г* **I**, 75 *мл* CH_3OH, 75 *мл* 0,1 н. H_2SO_4, 30 мин. (на водяной бане) дал дигитоксигенин (99%), дигиланидобиозу (**III**) (450 *мг*), дигитоксозу (**IV**) (310 *мг*). Ферментативный гидролиз **I** (препарат фермента из 200 *г* сухих листьев *D. lanata*, 1 *г* **I**, 1 *л* воды, 80 *мл* этилацетата перемешивают 3 дня, 35—40°) дал дигитоксин (90%) и D-глюкозу (**V**) (в форме озазона, 240 *мг*). 1,87 *г* **II**, полученного в тех же условиях, что и **I**, дезацетилированием 5 *г* ланатозида В, кипятят с 19 *мл* абс. спирта. Осадок растворяют в 750 *мл* теплого абс. спирта, упаривают до 100 *мл*; осадок (А) 0,91 *г*. Растворением А в $CHCl_3$+ CH_3OH (5 : 1) с последующим разбавлением эфиром после многодневного стояния получают кристаллич. затравку **II**. 1 *г* **II** растворяют в 450 *мл* смеси $CHCl_3$+ CH_3OH (5 : 1), прибавляют 300 *мл* эфира и вносят затравку. Через 4—8 дней отделяют кристаллич. **II**. Кристаллизацию повторяют 2—3 раза. Для получения кристаллич. **II** из пурпуреагликозида В или, исходя из менее чистого ланатозида В, перед кристаллизацией проводят хроматографирование на инфузорной земле, смоченной водой; проявление влажным этилацетатом с 5% CH_3OH, т. пл. **II** 240—242°, $[\alpha]^{20}_D$+ 15,6° (*c* 0,7; 75%-ный сп.);+ 2,5° (*c* 1,41; пи-

ридин); число распределения 52. Кислотный гидролиз II (1,5 *г* II, 150 *мл* CH_3OH, 150 *мл* 0,1 н. H_2SO_4, 30 мин. на бане) дает гитоксигенин (470 *мг*), III (400 *мг*), IV (330 *мг*). Ферментативный гидролиз II (1 *г* II в тех же условиях, что и I) дает гитоксин (88%) и V (240 *мг* озазона). Сообщение 36 см. РЖХим, 1954, 49763 Е. А.

9920. Синтезы в ряду псевдогелиотридана и гелиотридана. Получение курареподобных препаратов. Кузовков А. Д., Машковский М. Д., Данилова А. В., Меньшиков Г. П., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 2, 251—252

Синтезированы две группы четвертичных аммониевых производных. Соединения первой группы (I, II, III — производные псевдогелиотридана) оказывают блокирующее действие на передачу нервных импульсов через ганглии вегетативного отдела нервной системы. Соединения второй группы (IV — производное псевдогелиотридана и V — производное гелиотридана) обладают действием кураре. V в виде хлористой соли («диплацин») используется в медицине. Для получения I, II, III соответствующие третичные амины (Ж. общ. химии, 1951, **21**, 2245) в спирт. р-ре кипятили

I—III IV, V

$R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = CH_2C_6H_5$; II $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = (CH_2)_7CH_3$; III $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = C_2H_5$; IV $R^1 = H$, $R^2 = OH$; V $R^1 = R^2 = OH$

с иодистыми алкилами. Из метилбензилпсевдогелиотридиламина и CH_3J был получен иодистый I; дипикрат I $C_{18}H_{30}N_2 \cdot 2C_6H_2O_7N_3$, т. пл. 188—189,5°. Из метилоктилпсевдогелиотридиламина и CH_3J был получен иодистый II; дипикрат II $C_{19}H_{40}N_2 \cdot 2C_6H_2O_7N_3$, т. пл. 135—136°; дисалицилат $C_{19}H_{40}N_2 \cdot 2C_7H_5O_3$, в запаянном капилляре, т. пл. 93—94,5° (из абс. эф.-ацетона). Из диэтилпсевдогелиотридиламина и C_2H_5J был получен иодистый III; дипикрат III, т. пл. 169—170°. При кипячении (2—3 часа) в спирт. р-ре 1,3-ди-β-бромэтоксибензола с трахелантамидином и платинецином были получены соответственно: бромистый IV, дипикрат IV $C_{26}H_{42}O_4N_2 \cdot 2C_6H_2O_7N_3$, т. пл. 124—125° (из ацетона-сп.); бромистый V, дипикрат V $C_{26}H_{42}O_6N_2 \cdot 2C_6H_2O_7N_3$, т. пл. 136—137°; дифлавианат $C_{46}H_{52}O_{22}N_6S_2$, т. пл. 221—222°. Т. П.

9921. Алкалоиды ***Rauwolfia canescens*** **Linn. Часть VI. Иобирин — главный продукт дегидрирования селеном раувольсцина. Чаттерджи, Пакраши** (The alkaloids of *Rauwolfia canescens* Linn. Part VI. Yobyrine— the selenium dehydrogenation product of rauwolscine. Chatterjee A., Pakrashi S.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 1, 25—28 (англ.)

При дегидрировании 0,5 *г* раувольсцина (I) 0,5 *г* Se 5—10 мин. при 300° в качестве главного продукта получен иобирин, очищ. перегонкой в высоком вакууме (140—150° при 0,005 *мм*) с последующей хроматографией на Al_2O_3, выход 0,145 *г*, т. пл. 208—209° (из CH_3OH и бзл.); пикрат, т. пл. 239—240° (из сп. и водн. ацетона). Приведена кривая УФ-спектра. Полученные данные, а также обзор ранее выделенных продуктов расщепления I (гармин, изохинолин, изофталевая к-та) привели авторов к ф-ле строения I. В. Р.

A B C D E; $COOCH_3$, OH; I

9922. Алкалоиды ***Rauwolfia canescens*** **Linn. Часть VII. Изучение ИК-спектров раувольсцина и его ацетильного производного. Чаттерджи, Пакраши** (The alkaloids of *Rauwolfia canescens* Linn. Part VII. Studies on the infra-red spectra of rauwolscine and its acetyl derivative. Chatterjee A. (Nee Mookerjee), Pakrashi S.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 1, 29—31 (англ.)

Сравнение ИК-спектров раувольсцина (I) и его моноацетильного производного (II) (приведены кривые) показало, что I содержит OH-группу и что II является ацетоксипроизводным I. 1,0 *г* I, 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,0 *г* CH_3COONa кипятят 6 час., выливают в воду и р-р фильтруют. Фильтрат подщелачивают аммиаком и экстрагируют эфиром, получают II, т. пл. 216—218° (из сп.). В. Р.

9923. Алкалоиды ***Rauwolfia canescens*** **Linn. Часть VIII. Окисление иобирина двуокисью селена. Чаттерджи, Пакраши** (The alkaloids of *Rauwolfia canescens* Linn. Part VIII. Selenium dioxide oxidation of iobyrine — the selenium dehydrogenation product of rauwolscine. Chatterjee A., Pakrashi S.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 1, 31—33 (англ.)

Установлено, что при дегидрировании раувольсцина Se при 300—320° (см. реф. 9921), кроме иобирина (I) образуются тетрагидроизоиобирин, т. пл. 165°, кетоиобирин, т. пл. 316—318°. При окислении I SeO_2 получен иобирон (II) $C_{19}H_{14}ON_2$, т. пл. 182—183° (из CH_3OH), пикрат, т. пл. 191—192° (из абс. сп.). Приведены кривые УФ-спектра II. В. Р.

9924. Синтез некоторых производных алкалоидов. VI. Дубравкова, Ежо, Щефчович, Вотицкий (Syntéza niektorých derivátov alkaloidov VI. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 5, 287—290 (словац.)

Описан синтез 2,6-*бис*-(α-оксипропил)-пиперидина (I) из диэтилового эфира дипиколиновой к-ты (II) через соответствующий диамид (III) и динитрил (IV), который с реактивом Гриньяра образует 2,6-*бис*-пропионилпиридин (V); последний после гидрирования превращается в I. Смесь 0,2 моля дихлорангидрида дипиколиновой к-ты в 200 *мл* абс. C_6H_6 и 200 *мл* абс. спирта через 3 часа выливают в 700 *мл* воды, нейтрализуют содой, разгонкой бензольного слоя выделяют II, выход 90%, т. кип. 138—140°/1 *мм*, 177—179°/13 *мм*, т. пл. 44—45°. 20 *г* II смешивают с 50 *мл* 28%-ного р-ра NH_3 через 12 час. получают III, выход 90%, т. пл. 319—320° (из сп.). Смесь 100 *мл* абс. пиридина, 32 *г* $POCl_3$ и 0,1 моля III нагревают до 100°, выливают на 200 *г* льда, получают IV, выход 57%, т. пл. 124° (из бзл.). К реактиву Гриньяра из 4,8 *г* Mg и 21,8 *г* C_2H_5Br в 300 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям 0,1 моля IV в 200 *мл* абс. диоксана, перемешивают 2 часа, нагревают с конц. HCl, отгоняют эфир, водн. часть сильно подщелачивают NH_3 и экстрагируют эфиром, разгонкой эфирного слоя выделяют V, выход 26%, т. кип. 92—94°/0,5 *мм*, т. пл. 62—63° (из петр. эф.). 5,87 *г* V в 150 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над Pt (из PtO_2), фильтрат упаривают в вакууме, остаток нейтрализуют 50%-ным KOH, извлекают, разгонкой выделяют I, выход 80%, т. кип. 121—123°/0,6 *мм*, т. пл. 80—82° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 210—211° (из сп.). Сообщение см. РЖХим, 1955, 49051. Б. В.

9925. Синтезы на основе анабазина. XI. Гидролиз N-(β-пропионитрил)-анабазина. Тимбеков Э. Х., Садыков А. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 5, 981—983

Показано, что гидролиз N-(β-пропионитрил)-анабазина (I) конц. H_2SO_4 на холоду дает N-(β-пропионамид)-анабазин (II), который при обработке смесью Br_2

и KOH дает N-(β-аминоэтил)-анабазин (**III**). Гидролиз **I** кипячением с водно-спирт. р-ром $Ba(OH)_2$ дает N-(β-карбоксиэтил)-анабазин (**IV**). **IV** получен также непосредственно из анабазина (**V**) и акрилнитрила (**VI**) в присутствии 40%-ного NaOH, а метиловый эфир **IV** — из **V** и метилового эфира акриловой к-ты (**VII**). К 35 *мл* конц. H_2SO_4 по каплям при охлаждении добавляют 7 *г* **I**, через 48 час. разбавляют 100 *мл* воды, нейтрализуют 15%-ным NH_4OH, упаривают досуха, остаток извлекают кипящим C_6H_6, удаляют р-ритель и получают **II**, выход 34,4%, т. пл. 105—106° (из петр. эф.). В охлажд. р-р 1 *мл* Br_2 и 7 *мл* KOH в 15 *мл* воды вносят 3,3 *г* **II**, нагревают 4 часа при 80°, охлаждают и извлекают эфиром **III**, выход 46%; пикрат, т. пл. 199°. 27,3 *г* **I** растворяют в насыщ. водно-спирт. (2 : 3) р-ре 10 *г* $Ba(OH)_2$, кипятят 6 час. до окончания выделения NH_3, отгоняют спирт, остаток разбавляют 100 *мл* воды, обрабатывают эфиром, отделяют водн. слой, подкисляют его 10%-ной HCl, выпаривают досуха и получают дихлоргидрат **IV**, выход 35,3%. 12 *г* дихлоргидрата растворяют в 12 *мл* воды и при охлаждении льдом пропускают около 60 *г* окиси этилена (**VIII**), выдерживают в автоклаве при 0° 7 суток, испаряют избыток **VIII**, остаток извлекают $CHCl_3$ и получают **IV**, т. пл. 199°. К эмульсии 11,8 *г* **V** и 1,0 *г* 40%-ного р-ра NaOH прибавляют 5 *мл* **VI**, нагревают в запаянной ампуле 4 часа при 100° и по охлаждении обрабатывают водой, водн. слой промывают эфиром, подкисляют 15%-ной HCl, упаривают досуха, остаток обрабатывают безводн. спиртом и получают дихлоргидрат **IV**, выход 30%. Из масляного слоя получают **I**, выход 53%. Нагревание смеси 0,061 моля **V** и 0,064 моля **VII**, аналогично описанному выше, дает метиловый эфир **IV**, выход 96,2%, т.кип. 189—192°/30 *мм*; дипикрат, т. пл. 140—141°. Сообщение X см. РЖХим, 1955, 52057. В. В.

9926. Получение производных папаверинола и оксилауданозинов. Феррон, Л'Экюйе (Préparation de dérivés du papavérinol et des hydroxylaudanosines. Ferron Jean-Louis, L'Ecuyer Philibert), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 1, 97—101 (франц.)

При окислении папаверина (**I**) в папаверинол (**II**) по известному методу (Gadamer J., Schulemann, Arch. Pharmazie, 1915, 253, 284) авторы увеличили выход вдвое, очищая продукты р-ции через перхлорат. Аналогичным видоизменением известного метода (King F.E., L'Ecuyer P., Pyman E. L., J. Chem. Soc., 1936, **731**) получен оксилауданозин (**III**). Эфиры **II** получены по Вильямсону с выходом 85—100%. Взаимодействием **III** с хлорангидридами к-т в присутствии пиридина (**IV**) получают эфиры **III** с выходом 25—50%. 0,073 моля **I** в 25 *мл* CH_3COOH и 0,156 моля $(CH_3COO)_2Hg$ в 150 *мл* CH_3COOH оставляют на 24 часа при 25°, нагревают 2 часа при 70°, охлаждают, фильтруют, подкисляют разб. HCl (250 *мл*), нагревают на водяной бане и насыщают H_2S, фильтруют, осадок промывают разб. CH_3COOH и объединяют с фильтратом, подщелачивают, извлекают $CHCl_3$, р-ритель отгоняют, остаток растворяют в спирте, подкисляют 70%-ной $HClO_4$ (до pH 2), получают перхлорат **II** (выход 93,7%, т. пл. 201—202°), который растворяют в горячей воде, подщелачивают Na_2CO_3, извлекают $CHCl_3$, последний отгоняют, получают **II**, выход 86%. 0,028 моля **II** и 0,48 моля CH_3J нагревают 4 часа при 80°, избыток CH_3J отгоняют, остаток растирают с ацетоном, фильтруют, промывают ацетоном, выход иодметилата **II** 89,5%. 0,153 моля иодметилата **II** в 250 *мл* 50%-ного спирта и 0,2 моля AgCl, нагревают на водяной бане, получают хлорметилат **II**, выход 97%, т. пл. 205—206° (из сп.). 0,168 моля хлорметилата **II** в 400 *мл* водн. CH_3OH (5 : 3) гидрируют при 2—3 *ат* и 55° с 3 *г* 20%-ного $Pd/CaCO_3$, фильтруют, упаривают в вакууме, разбавляют водой (100 *мл*), обрабатывают 30%-ной Na_2CO_3, выход α-**III** 41,7% (из сп.); спирт. маточный р-р насыщают HCl, получают хлоргидрат β-**III**, выход 24,5%, т. пл. 235°; основание β-**III**, т. пл. 109°. 1 *г* **I** и 1 *г* Na в 25 *мл* абс. C_6H_6 нагревают 10 час., избыток Na удаляют, добавляют 1 *мл* бромистого пропила (**V**), нагревают 5 час., C_6H_6 и **V** отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 12 *мл* эфира, фильтруют, эфир отгоняют, растворяют в 10 *мл* спирта и, как описано выше, получают перхлорат пропилового эфира **II**, выход 90%, т. пл. 145—150° (разл. из сп. + диоксан 4 : 1); аналогично получают перхлорат гексилового эфира **II** (выход 85%, т. пл. 137°); перхлорат децилового эфира **II**, выход 95%, т. пл. 180° и бензоиловый эфир **II**, который выделяют в виде пикрата, выход 100%, т.пл.126—127° (из сп.). 0,5 *г* **III** и 0,5 *г* C_6H_5COCl нагревают на водяной бане несколько минут, оставляют на 12 час., растирают с 5 *мл* воды, промывают эфиром, прибавляют 15 *мл* воды, фильтруют, подщелачивают $NaHCO_3$, получают бензойный эфир β-**III**, выход 49%, т. пл. 130°(из сп.+петр. эф.); пикрат,т. пл. 187° (из диоксана); аналогично получают эфиры α-**III** (указаны выход в %, т. пл. в °С): 2-ацетил салициловый, 51, 125 (из сп.), пикрат, 163 (из C_3H_7OH + диоксан); бензойный, 45, 120 (из сп.), пикрат, 182 (из C_3H_7OH). Подобно вышеуказанному получают эфиры, выделенные в виде пикратов (приведены выход в %, т. пл. пикрата в °С): из α-**III** — масляный, 24, 139 (из бзл.), изовалериановый, 27, 151 (из диоксана); капроновый 36, 156 (из бзл.); из β-**III** — масляный 35, 137 (из бзл.). В. Е.

9927. О некоторых свойствах 8-хлортеофиллина и его производных. Дамьен, Делаби (Sur quelques propriétés de la chloro-8 théophylline et de ses dérivés. Damiens R., Delaby R.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 888—895 (франц.)

Исследованы строение и свойства продуктов р-ции 8-хлортеофиллина (**I**) с $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (**II**), а также некоторых замещ. теофиллинов. При конденсации **I** и **II** в водно-спирт. р-рах в присутствии NaOH при 0° получает 7-(β-диэтиламиноэтил)-8-хлортеофиллин (**III**), строение которого установлено анализом и сравнением УФ-спектров **III**, 7-этил-8-хлортеофиллина (**IV**), 8-диэтиламинотеофиллина (**V**) и 7-(β-оксиэтил)-8-диэтиламинотеофиллина (**VI**). При т-рах >100° **III** изомеризуется в 7-(β-хлорэтил)-8-диэтиламинотеофиллин (**VII**); строение **VII** подтверждено изучением УФ-спектра и превращением в 7-(β-диэтиламиноэтил)-8-диэтиламинотеофиллин (**VIII**), полученный также из **I** и CH_2BrCH_2Br в присутствии NaOH и последующим нагреванием образующегося 7-(β-бромэтил)-8-хлортеофиллина (**IX**) с $NH(C_2H_5)_2$. При замещении атома Cl в **VII** остатком **I** образуется 7-[β-7′-(8′-хлортеофиллил)-этил]-8-диэтиламинотеофиллин (**X**), который непосредственно синтезирован нагреванием **I** с **II**. Строение **X** доказано анализами сравнением УФ-спектров **X** и **V**, ИК-спектров **X** и **III** и превращением при нагревании с $NH(C_2H_5)_2$ в 7-[β-7′-(8′-диэтиламинотеофиллил)-этил]-8-диэтиламинотеофиллин (**XI**), полученный также конденсацией **I** с CH_2BrCH_2Br и нагреванием образующегося 7-[β-7′-(8′-хлортеофиллил)-этил]-8-хлортеофиллина (**XII**) с $NH(C_2H_5)_2$. Эти р-ции также подтверждают строение **VII**. Нагреванием **X** в спирт. или бензольном р-рах в течение 12 час. при 180—200° с эквимолярными кол-вами $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3NH_2$, $(CH_3)_2N(CH_2)_3NH_2$ или $(CH_3)_2N(CH_2)_3NHCH_2C_6H_5$ получены соответствующие аминопроизводные: (**XIII**), т. пл. 234° (из сп.); (**XIV**), т. пл. 250° (из бзл.), и (**XV**), т. разл. 180°/0,1 *мм* (из *изо*-C_3H_7OH); **XIII**—**XV** легко образуют твердые гели. Для определения УФ-спектров из **I** синтезированы **IV**, **V**, **VI**, 7-бензил-8-хлор-(**XVI**)

и 8-(γ-диэтиламинопропиламино-теофиллины (**XVII**). Показано, что 8-аминотеофиллины обладают свойствами слабых к-т и образуют с щелочами псевдосоли. К р-ру 12,65 *г* NaOH в 0,35 *л* воды приливают суспензию 68 *г* **I** в 0,5 *л* спирта, после выпадения осадка охлаждают смесь до 0°, добавляют 80 *г* **II**, оставляют на 3 дня при 0° и получают **III**, выход 58 *г*, т. пл. 195° (разл., из сп.). Нагревают **III** до 120°, охлаждают и получают **VII**, т. пл. 115° (из сп.). К р-ру 1,087 *г* **VII** в 20 *мл* абс. спирта приливают р-р 0,701 *г* **I** и 0,14 *г* NaOH в 5 *мл* воды, кипятят 10 час., отгоняют р-ритель и получают **X**, т. пл. 212° (из бзл.), т. возг. 180°/0,01 *мм*. К р-ру 50 *г* **I** и 9,3 *г* NaOH в 100 *г* воды добавляют 31,5 *г* **II** в 0,5 *л* спирта, смесь нагревают до кипения, охлаждают и получают **X**. Смесь 10 *г* **I**, 4,37 *г* CH_2Br-CH_2Br и 1,86 *г* NaOH в 150 *мл* 60%-ного спирта кипятят 60 час. и получают **XII**, т. пл. 336° (из CH_3COOH). Р-р 0,493 *г* **XII** в C_6H_6 нагревают с избытком $NH(C_2H_5)_2$ 20 час. при 200°, отделяют осадок, отгоняют C_6H_6 и получают **XI**, т. пл. 209° (из бзл.). Р-р **X** в C_6H_6 нагревают с $NH(C_2H_5)_2$ 10 час. при 200° и получают **XI**. Смесь 1 моля **I**, 2 молей CH_2BrCH_2Br и 1 моля NaOH в водно-спирт. р-ре кипятят 15 час. и получают **IX**, т. пл. 162° (из сп.). Смесь **IX** или **VII** с $NH(C_2H_5)_2$ в C_6H_6 нагревают 15 час. при 200°, отделяют осадок, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в ацетоне, к р-ру приливают петр. эфир и получают **VIII**, т. пл. 197° (из сп.). К 20 *г* **I**, 2,6 *г* NaOH в 220 *г* воды добавляют 5,12 *г* $CH_2Cl - CH_2OH$ и 7,6 *г* KOH в 100 *г* спирта, смесь кипятят 12 час., отгоняют р-ритель и извлекают C_6H_6 7-(β-оксиэтил)-8-хлортеофиллин (**XVIII**), т. пл. 158° (из бзл.), т. возг. 120°/0,01 *мм*. Смесь **XVIII**

I, III–IX, XVI–XVIII   X–XV

I R = H, R′ = Cl; **III** R = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, R′ = Cl; **IV** R = C_2H_5, R′ = Cl; **V** R = H, R′ = $N(C_2H_5)_2$; **VI** R = CH_2CH_2OH, R′ = $N(C_2H_5)_2$; **VII** R = CH_2CH_2Cl, R′ = $N(C_2H_5)_2$; **VIII** R = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, R′ = $N(C_2H_5)_2$; **IX** R = CH_2CH_2Br, R′ = Cl; **X** R = $N(C_2H_5)_2$, R′ = Cl; **XI** R = R′ = $N(C_2H_5)_2$; **XII** R = R′ = Cl; **XIII** R = $N(C_2H_5)_2$, R′ = $NH(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$; **XIV** R = $N(C_2H_5)_2$, R′ = $NH(CH_2)_3N(CH_3)_2$; **XV** R = $N(C_2H_5)_2$, R′ = $NH(CH_2)_3NHCH_2C_6H_5$; **XVI** R = $C_6H_5CH_2$, R′ = Cl; **XVII** R = H, R′ = $NH(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$; **XVIII** R = CH_2CH_2OH, R′ = Cl

с $NH(C_2H_5)_2$ нагревают 15 час. при 190° и получают **VI**, т. пл. 260° (из *изо*-C_3H_7OH). 10 *г* **I**, 5 *г* C_2H_5Br и 1,86 *г* NaOH в 200 *мл* спирта кипятят 10 час., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в кипящем C_6H_6 и получают **IV**, т. пл. 142° (из *изо*-C_3H_7OH). 20 *г* **I** и 28 *г* $NH(C_2H_5)_2$ в 75 *мл* C_6H_6 нагревают 11 час. при 200° и получают **V**, выход 90%, т. пл. 269° (разл., из сп.). Смесь р-ров **I** кипятят в р-ре NaOH и $C_6H_5CH_2Br$ (или $C_6H_5CH_2Cl$) в спирте и получают **XVI**, т. пл. 153° (из сп.). 10 *г* **I** и 6 *г* $NH_2(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ в 60 *мл* спирта нагревают 9 час. при 150—170° и получают **XVII**, т. возг. 210°/0,02 *мм*. Приведены кривые УФ-спектров **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII** и **X** и ИК-спектров **III** и **X**. Д. В.

9928. **Некоторые новые растворимые соли 8-бромтеофиллина. Холберт, Грот, Смит** (Some new soluble salts of 8-bromotheophylline. Holbert J. M., Grote I. W., Smith Harmon), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 6, 355—357 (англ.)

С целью изыскания препаратов, обладающих высокой диуретич. активностью (ДА) синтезированы следующие растворимые двойные соли 8-бромтеофиллина (**I**) с аминами (приведены: амин, т. пл. двойной соли в °С, растворимость в *г* на 100 *мл* воды, pH насыщ. р-ра и ДА на крысах): CH_3NH_2, 225—250, 26, 8,4; $C_2H_5NH_2$ 290, 35, 8,9, 97; $(C_2H_5)_2NH$, 300, 36, 10,3; *н*-$C_4H_9NH_2$, 295, 30, 8,0, 8,7; циклогексиламин, 298, 20, 9,5, 104; $HO(CH_2)_2NH_2$, 275, 22, 8,7, 87; $(CH_2NH_2)_2$, 290, 4,1, 9, 118; пропилендиамин, 215, 20, 9,1, 90; диэтилентриамин, 140—160, 56, 9,8, 99; 2-амино-2-метил-1,3-пропандиол, 300, 6, 7,9, 108; 2-амино-2-метил-1-пропанол (**II**), 295, 30, 8,3, 116; 2-амино-4-метилпиридин, 280 нерастворим; аллиламин, 295, 2,5, 7, 84; бензиламин (**III**), 78, 60, 8, 102. В случае первичных диаминов (**IV**) указана возможность образования двойной соли **IV** либо с одним, либо с двумя эквивалентными кол-вами **I**. Установлено, что двойные соли **I** с аминами обладают более высокой ДА, чем соответствующие двойные соли теофиллина. К р-ру 50 *мл* 40%-ного CH_3NH_2 в 50 *мл* воды прибавляют порциями 25,9 *г* **I** и встряхивают после каждого прибавления; полученный р-р фильтруют; двойная соль **I** и CH_3NH_2 выпадает после упаривания в вакууме до начала кристаллизации. К суспензии 0,1 моля **I** в 100 *мл* воды прибавляют при размешивании р-р 0,1 моля **III** в 50 *мл* воды, нагревают до 50° и аналогично описанному выделяют двойную соль **I** с **III**. При обработке суспензии 0,1 моля **I** в 125 *мл* воды р-ром 0,1 моля **II** в 50 *мл* воды получают двойную соль **I** с **II**, которая, по предварительным данным, обладает ценными терапевтич. свойствами. Р. Г.

9929. **Производные теофиллинуксусной-7-кислоты. Сообщение I. О синтезах в ряду тиофиллина. Клоза** (Derivate der Theophyllin-7-essigsäure. I. Mitteilung über Synthesen in der Theophyllinreihe. Klosa Josef), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 3, 114—119 (нем.)

С целью расширения терапевтич. индекса теофиллина (**I**) синтезированы эфиры (**II**) и амиды (**III**) теофиллинуксусной-7 к-ты (**IV** — к-та), а также гидразоны гидразида **IV**. К кипящему р-ру 20 *г* **I** в 40 *мл* воды добавляют порциями 28 *г* 33%-ного р-ра NaOH, нагревают до разжижения, затем прибавляют по каплям 10 *г* $ClCH_2COOH$, нагревают 30 мин. с добавлением 30—50 *мл* воды, охлаждают, отфильтровывают непрореагировавший **I**, маточный р-р подкисляют 2 н. HCl, получают 14—16 *г* **IV**, т. пл. 269—271° (из воды).

CH_2COR II, III

Хлорангидрид **IV** получают кипячением р-ра 2 *г* **IV** в 20 *мл* абс. C_6H_6 с 12 *мл* $SOCl_2$, выход 1,4 *г*, т. пл. 152—155° (разл.). **II** получают тремя методами: а) кипячением **IV** с соответствующим спиртом в присутствии H_2SO_4 (4—6 час.), б) нагреванием хлорангидрида **IV** в спирте (1 час), в) действием на **IV** спирта, насыщ. HCl. Указанными путями синтезированы следующие **II** (перечисляются R, т. пл. в °С (из воды или из сп. прибавлением воды): OCH_3 (**V**), 148; OC_2H_5 (**VI**), 146; OC_3H_7 (*изо*), 167; OC_3H_7, 116—117; OC_4H_9 (*изо*), 110 (гидрат), 236 (безводн.); OC_4H_9 (*н*), 112; $OCH_2CH=CH_2$; 116—118; OC_5H_{11} (*изо*), 148; OC_6H_{11} (циклогексанол), 136—138; OC_6H_{13}, 162—164; OC_7H_{15}, 66—68; OCH_2— CH_2Cl 134—136. **II** можно получать также переэтерификацией **V** общепринятыми методами: 1) 1 *г* **V** кипятят 2 часа с 30 *мл* соответствующего спирта, насыщ. HCl, 2) нагреванием **V** в 10%-ном р-ре алкоголята (30 мин.) и выдерживанием 24 часа при ~20°. **III** получают встряхиванием (10 мин.) 1 *г* хлорангидрида **IV** в 10 *мл* абс. C_6H_6 с 1,2 *г* соответствующего амина, выход 75—85%; нагреванием 1 *г* **II** с 2 *г* амина, в небольшом кол-ве C_2H_5OH (20—40 мин.) выход 78≃≃90%. Синтезированы следующие **III** (перечисляются R, т. пл. °С (из сп.+ эф.)): CH_3NH, 267°; $(CH_3)_2N$.

184—186; $(C_2H_5)_2N$, 184; *н*-C_4H_9NH, 189—191; $(C_4H_9)_2N$, 158—160; N-пиперидил, 198—200; $C_6H_5CH_2NH$, 188—191 (из сп.), 218—220 (из воды); C_6H_5NH, 153—155. **III** являются более сильными диуретиками, чем **I**. Нагреванием 5 *г* **VI** с 10 *г* 90%-ного гидразингидрата в 60 *мл* абс. спирта синтезирован гидразид **IV**, выход 4,5 *г*, т. пл. 330° (разл.). Гидразоны получают кипячением гидразида **IV** с альдегидами и кетонами в 80%-ном спирте (перечисляются исходный альдегид или кетон и т. пл. гидразона): бензальдегид, 272—274°; анисовый альдегид, 248—250; коричный альдегид, 238—240; ванилин, 247—250; кротоновый альдегид, 255—257; фурфурол, 260; антипиринальдегид, 267—269; ацетон, 269—271°; ацетофенон, 265 (разл.), синтетич. камфора, 270—272; 4-ацетилантипирин, 278—280. Гидразоны терапевтически интересны, так как наряду с диуретич. действием обладают спазмолитич. эффектом. Г. В.

9930. Алкалоиды мотыльковых. XXI. Изооренсин— новый алкалоид, выделенный из галисийского ракитника. Рибас, Ривера (Alcaloides de las papilionaceas. XXI. Iso-orensina, nuevo alcaloide aislado del codeso de Galicia. Ribas I., Rivera E.), An. Real soc. española fís. y quím., 1953, **B49**, № 11, 707—710 (исп.; резюме англ.)

Из смеси побочных алкалоидов листьев *Adenocarpus complicatus* Gay выделен новый, содержащий 2 двойные связи алкалоид — изооренсин (I) $C_{19}H_{24}N_2O$. Добавлением водн. р-ра пикриновой к-ты к спирт. маточному р-ру, остающемуся после выделения иодгидратов сантягина и *d*-аденокарпина (An. Soc. Esp. Fís. y Quím., 1950, **B46**, 489), осаждены все побочные алкалоиды в виде пикратов, из которых перекристаллизацией из ацетона с CH_3OH выделен пикрат **I**, выход 41,6% от смеси сырых пикратов, т. пл. 204—205°. Из пикрата **I** получен свободный **I** в виде оптически неактивного желтого масла, легко гидрируемого в присутствии PtO_2. Хлоргидрат **I** (получен из р-ра **I** в ацетоне и спиртовой HCl, выход 75%), т. пл. 209—210° (из ацетона + эфира); бромгидрат **I** (из ацетонового р-ра **I** и 2%-ной HBr, выход 76%), т. пл. 207—209° (из ацетона + сп., 9 : 1); иодгидрат **I** (из ацетонового р-ра **I**, подкисленного HJ с *d* 1,70 и осажденного водой, выход 85%), т. пл. 175—177° (из ацетона). Сообщение XX см. РЖХим, 1954, 39562. Л. П.

9931. Синтез сфингозина. Шапиро, Сигаль (The synthesis of sphingosine. Shapiro David, Segal Khayaim), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5894—5895 (англ.)

Синтезирован рацемат ранее изучавшегося (Carter H. E., Glick F. G. и другие, J. Biol. Chem., 1947, **170**, 285; РЖХим, 1954, 18134) сфингозина *транс*-DL-эритро-1,3-диокси-2-аминооктадецен-4 (I). Этиловый эфир α-(*транс*-гексадецен-2-оил)-ацетоуксусной к-ты (II) с т. пл. 33—34° получен с выходом 75% из ацетоуксусного эфира и хлорангидрида гексадецен-2-овой к-ты. **II** реагирует с хлористым фенилдиазонием по р-ции (Japp R., Klingemann F., Ber., 1887, **20**, 2942, 3284, 3398), образуя α-фенилазоэфир $CH_3(CH_2)_{12}CH{=}{=}CHCOC(COOC_2H_5){=}NNHC_6H_5$ (**III**), выход 60—70%, т. пл. 39—41°. Восстановительное ацетилирование **III** цинком в CH_3COOH дает, с колич. выходом, соответствующий α-ацетамидоэфир (IV); т. пл. 62—63°. При избирательном восстановлении β-кетогруппы **IV** действием $NaBH_4$ образуются два диастереоизомерных карбинола, один из которых с т. пл. 64—65° выделен в чистом виде. Омыление чистого изомера разб. HCl (к-той) дает хлоргидрат этилового эфира 2-амино-3-оксиоктадецен-4-овой к-ты (V), т. пл. 110—112°, при обработке которого избытком $LiAlH_4$ получен **I**. *Эритро*-конфигурация **I** подтверждена гидрированием его до соответствующего дигидросфингозина. Триацетильное производное **I** (**VI**), т. пл. 90—91° (из CH_3OH). Наличие аллильной группировки углеродных атомов 3, 4 и 5 доказано гидрогенолизом вторичной ацетокси-группы. При встряхивании **VI** с PtO_2 и водородом выделено ~50—60% теоретич. кол-ва CH_3COOH. ИК-спектр **VI** показал характерный для *транс*-конфигурации максимум 10,3 μ а также 9,53; 7,3; 6,82; 6,65; 5,99; 5,76; 3,4; 2,9 μ. Полученные данные хорошо согласуются с ИК-спектром триацетата естественного сфингозина. Р. С.

9932. Действие эфирата трехфтористого бора на β-каротин. Уолкейв, Лиман, Зехмейстер (Action of boron trifluoride etherate on β-carotene. Wallcave L., Leemann J., Zechmeister L.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A, 1953, **39**, № 7, 604—606 (англ.)

На 20 *мг* β-каротина (I) в 25—40 *мл* гексана (II) действовали 2 *мл* BF_3-эфирата (**III**), т. кип. 124—126°, в течение различного времени (встряхивание, ~20°). Синий комплекс разлагали 100—200 *мл* 95%-ного CH_3OH; смесь продуктов хроматографировали из **II** на извести + целит (2 : 1), проявляли **II**, вымывали ацетоном. За 1—5 мин. образуется 44% *цис*-форм **I**, 20% смеси других в-в, частично бесцветных, и 36% **I** остается в *транс*-форме. За 1 час **I** исчезает, 40% его превращается в смесь новых пигментов, из которых выделено два: А, т. пл. 214°, и Б, т. пл. 159° (оба из бзл. + CH_3OH, 50°). Приведены кривые УФ-спектров А и Б в **II**; $\lambda_{макс}$ (*m*μ): А 448, 422; Б 468, 441; **I**—484, 454. Повидимому, А и Б содержат лишь 8—9 сопряженных двойных связей. Дегидро-β-каротин $C_{40}H_{54}$ при взаимодействии с **III** исчезает за 1 мин. В. В.

9933. Поведение эпоксида витамина А в контакте с окисью цинка. Кормье (Comportement de l'époxide de vitamine A au contact d'oxyde de zinc. Cormier Marcel), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 22, 1487—1489 (франц.)

Через прокаленную (1180°, 6 час.) ZnO (I) из $ZnSO_4$ (РЖХим, 1955, 7102) пропускали р-р эпоксида витамина А (II) в петр. эфире. После вымывания УФ-спектры отдельных фракций показали образование изомера **II**, витамин А-альдегида и витамин А-спирта (III). На прокаленной продажной **I** из **II** образуется лишь **III**. После прокаливания **I**, потерявшая часть кислорода и имеющая дефекты в кристаллич. решетке, является акцептором кислорода. М. Л.

9934. Окисление по Оппенауэру эргокальциферола. Триппет (The Oppenauer oxidation of ergocalciferol. Trippett S.), J. Chem. Soc., 1955, Feb., 370—372 (англ.)

Окислением по Оппенауэру из эргокальциферола (I) получают 9,10-*секо*-$\Delta^{4,7,10(19),22}$-эргостатетраенон-3 (**II**), который восстановлением по Меервейну—Пондорфу или с $LiAlH_4$ переводят в соответствующий спирт (**III**). Попытка превратить **II** в **I** через енолацетат была неудачна. **I** при окислении с Al-*трет*-бутилатом и ацетоном (кипячение в C_6H_6 16 час., N_2) дает **II**, т. пл. 72—73° (из петр. эф.), $[\alpha]_D$+37,5° (*c* 2,6, хлф.), $\lambda_{макс}$ (сп.) 272 *м*μ (ε 14600), семикарбазон, т. пл. 217—218° (разл., из CH_3OH-хлф.), $\lambda_{макс}$ (хлф.) 293 *м*μ (ε 31 300). Нагреванием (100°, 15 мин.) смеси 0,62 *г* семикарбазона **II**, 10 *мл* CH_3COOH, 2 *мл* воды с 2 *мл* $CH_3COCOOH$ получают 0,42 *г* **II**. Восстановление **II** с Al-изопропилатом приводит к **III**, $\lambda_{макс}$ (сп.) 235 *м*μ (ε 14 700), $\nu_{макс}$ 3300, 1608, 970, 880 *см*$^{-1}$. Г. С.

9935. Синтез хлорамфеникола. Фодор Г., Тот И., Ковач Э., Киш И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 3, 441—451

Исследование посвящено препаративному приготовлению *d,l*-*трео*-1-фенил-1,3-диокси-2-аминопропана (I),

изучению стереохимич. процессов и превращению **I** в хлорамфеникол (**II**). Из ацетата коричного спирта (**III**) с $NaNO_2$ получают *d,l-эритро*-1-фенил-1-нитрозо-2-нитро-3-ацетоксипропан (**IV**), который с $(CH_3CO)_2O$ (**V**) дает *d,l-трео*-1-фенил-1,3-диацетокси-2-нитропропан (**VI**), а с $(CHCl_2CO)_2O$ (**VII**) — *d,l-трео*-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-нитро-3-ацетоксипропан (**VIII**). При осторожном гидролизе **VI** 1 н. HCl удалось выделить *d,l-трео*-1-фенил-1,3-диокси-2-нитропропан (**IX**). Электролитич. восстановление **VI** и **VIII** приводит к *d,l-трео*-1-фенил-1-окси-2-ацетамино-3-ацетоксипропану (**X**), который с лучшими результатами получают при каталитич. восстановлении **VI** над Pd под давлением. **X** оказался идентичным соединению, полученному из продукта восстановления *d,l-трео*-фенилсерина. Учитывая, что **III** является *транс*-модификацией, следует, что после обмена NO $\rightleftarrows$ $OCOCH_3$, несомненно, происходит вальденовское обращение, и что NO и NO_2 взаимодействуют с двойной связью по типу *транс*-присоединения. **I** получают дезацилированием **X** и восстановлением **VI** при атмосферном давлении над Pd. **I** можно ацилировать $CHCl_2COOCH_3$ (**XI**) в разб. водн. р-рах; при этом, в целях удобства, первоначально выделяют хлоргидрат *d,l-трео*-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-амино-3-пропанола (**XII**), который при действии K_2CO_3 с миграцией ацильного остатка от O → N превращается в *d,l-трео*-1-фенил-1,3-диокси-2-дихлорацетаминопропан (**XIII**). Последний с **V** легко дает *d,l-трео*-1-фенил-1-окси-2-дихлорацетамино-3-ацетоксипропан (**XIV**), а в присутствии пиридина — *d,l-трео*-1-фенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропан (**XV**). Под действием к-т **XIV** претерпевает миграцию от N → O с образованием *d,l-трео*-1-фенил-1-дихлорацетокси-2-амино-3-ацетоксипропана (**XVI**). Для проверки общей применимости ацилирования аминов при помощи эфиров карбоновых к-т в водно-щел. р-ре, проведено ацетилирование **I** этилацетатом (**XVII**). При этом первоначально также выделяют хлоргидрат *d,l-трео*-1-фенил-1-окси-2-амино-3-ацетоксипропана (**XVIII**), который затем с K_2CO_3 превращается в *d,l-трео*-1-фенил-1,3-диокси-2-ацетаминопропан (**XIX**). *d,l-Эритро*-1-фенил-1-хлор-2-амино-3-пропанол (**XX**) при ацилировании **XI** дает *d,l-эритро*-1-фенил-1-хлор-2-дихлорацетаминопропанол-3-моногидрат (**XXI**), который при действии HCl переходит в хлоргидрат 1-фенил-1-хлор-2-амино-3-дихлорацетоксипропана (**XXII**). Получение **II** осуществлялось следующим тремя путями: а) **XV** с HNO_3 превращают в *d,l-трео*-1-*n*-нитрофенил-1,3-диацетокси-2-дихлорацетаминопропан (**XXIII**), который с 5%-ной HCl дезацилируют в *d,l-трео*-1-*n*-нитрофенил-1,3-диокси-2-аминопропан; последний с **XI** дает **II**; б) Осторожным омылением **XXIII** 0,1 н. NaOH и в) нитрованием **XVI** с последующим омылением 0,1 н. NaOH. **III** получают методом Шербюлье (Helv. chim. acta, 1931, 14; 191), избыток **V** отгоняют в вакууме, выход 95%, т. кип. 117°/2 *мм*. К 400 *г* $NaNO_2$ в 250 *мл* воды при перемешивании вносят 90 *г* **III** в 450 *мл* толуола, прибавляют по каплям при 0° 7 час. 1400 *мл* 20%-ной H_2SO_4, отфильтровывают, растирают со 100 *мл* спирта, отфильтровывают, промывают 50 *мл* спирта и 100 *мл* эфира, свободного от перекисей, получают **IV**, выход 69%, т. пл. 124°. К 56 *г* **IV** в 224 *мл* **V** при 25—29° при перемешивании в токе CO_2 прибавляют по каплям 40 мин. р-р 24 *г* конц. H_2SO_4 в 72 *мл* **V**, перемешивают 50 мин., фильтрат выливают в 1000 *мл* ледяной воды, перемешивают 3 часа и оставляют на 3—4 дня на холоду, получают **VI**, выход 69%, т. пл. 72° (из сп. или 75%-ной CH_3COOH (**XXIV**)). К 29 *г* **IV** в 135 *г* **VII** при перемешивании в токе N_2 прибавляют по каплям при 25—29° 40 мин. р-р 11,55 *г* конц. H_2SO_4 в 24 *г* **VII**, перемешивают 2 часа в токе N_2, выливают в 885 *мл* воды, содержащей 11,9 *г* $NaHCO_3$, прибавляют 184 *г* CH_3COONa, оставляют на несколько дней на холоду, отфильтровывают и промывают 75%-ной **XXIV**, получают **VIII**, выход 46%, т. пл. 82° (из сп.). К 54 *г* **VI** в 960 *мл* ацетона прибавляют порциями в течение 10 мин. 1156 *мл* 1 н. HCl, кипятят 3,5 часа, упаривают в вакууме до 600 *мл*, нейтрализуют 130 *г* $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром, эфирный слой встряхивают с р-ром 30 *г* метабисульфита калия в 140 *мл* воды, сушат $MgSO_4$, упаривают до небольшого объема и прибавляют сухой петр. эфир, получают **IX**, выход 68,5%, т. пл. 82,5°. 28 *г* **VI** в 8 *мл* лед. **XXIV** с 5 *г* Pd/C (костяном с содержанием Pd—12%) гидрируют при 40 *ат*, через 3 часа фильтрат упаривают в вакууме, получают **X**, выход 40%, т. пл. 168—169° (из абс. **XVII**). 0,1 моля **X** кипятят с 400 *мл* 5%-ной HCl 2 часа и упаривают в вакууме досуха, получают хлоргидрат **I**, выход 82%, т. пл. 192° (из абс. сп.-абс. эф., 1 : 1). 12,2 *г* **VI** в 135 *мл* лед. **XXIV**, содержащей 2,75 *г* безводн. щавелевой к-ты (**XXV**) с 2,5 *г* Pd/C гидрируют под атмосферным давлением до поглощения 3 300 *мл* H_2, фильтрат упаривают в вакууме досуха, экстрагируют 50 *мл* спирта, фильтрат упаривают, растворяют в 30 *мл* абс. спирта, содержащего 2,75 *г* **XXV**. Получают биоксалат **I**, выход 59,5%, т. пл. 139—140°. **I** выделяют обычным способом, выход 85%, т. пл. 82—83° (из **XVII**). К 0,1 моля **I** в 100 *мл* воды и 200 *мл* **XVII** при энергичном перемешивании прибавляют по каплям 50 мин. 30 *мл* 40%-ного р-ра NaOH при 30°, pH р-ра 6—8, экстрагируют **XVII**, упаривают, растворяют в 50 *мл* абс. спирта и при охлаждении льдом прибавляют HCl в абс. спирте (двойной избыток). Получают **XVIII**, выход 50,5%, т. пл. 178°. 12,4 *г* **XVIII** растворяют в 40 *мл* воды, прибавляют при 20° 6,0 *г* безводн. K_2CO_3 и через 10 мин. экстрагируют **XVII**, получают **XIX**, выход 41%, т. пл. 136—138°. К 0,1 моля хлоргидрата **I** в 20 *мл* воды вносят 0,5 моля **XI**, прибавляют по каплям при быстром перемешивании ~1 часа при 6—8° 0,3 моля 40%-ного р-ра NaOH (pH 6—8), экстрагируют **XVII**, упаривают, растворяют в 50 *мл* абс. спирта и прибавляют 0,3 моля HCl в абс. спирте. Получают **XII**, выход 64,8%, т. пл. 195°. К 0,05 моля **XII** в 45 *мл* воды прибавляют 90 *мл* **XVII** и порциями (5 мин.) при 25° 0,025 моля безводн. K_2CO_3, перемешивают 5 мин., экстрагируют **XVII** и упаривают. Получают **XIII**, выход 78%, т. пл. 94—95° (из 50%-ного сп.). 0,04 моля **XIII** с 10 *мл* абс. пиридина и 12 *мл* **V** нагревают 30 мин. при 100°, упаривают в вакууме, получают **XV**, выход 83%, т. пл. 93—95° (из 60%-ного сп.). К 0,02 моля **XIII** прибавляют 8 *мл* **V**, выдерживают при 70° 15 мин. и упаривают. Получают **XIV**, выход 72%, т. пл. 100—101° (из **XVII** + петр. эф.). К 0,01 моля **XIV** в 10 *мл* абс. эфира при охлаждении льдом прибавляют 0,02 моля HCl в абс. спирте и оставляют при 0° на 24 часа, получают хлоргидрат **XVI** выход 74%, т. пл. 187° (из абс. сп.-абс. эф., 1 : 2), Нитрат **XVI**, т. пл. 126—128° (из абс. сп.). 30 *г* *d,l-эритро*-1-фенил-1-окси-2-ацетамино-3-ацетоксипропана (т. пл. 90—95°) прибавляют к 90 *мл* $SOCl_2$ при охлаждении льдом, оставляют на 15 мин. при ≃20°, прибавляют по каплям 90 *мл* воды, выдерживают 2 часа при 100° и оставляют на 12 час. при —20°, получают хлоргидрат **XX**, выход 28,2%, т. пл. 187—188° (из воды). К 0,02 моля хлоргидрата **XX** в 28 *мл* воды приливают 11 *мл* **XI** и при перемешивании при 8—10° прибавляют по каплям (30 мин.) 6 *мл* 40%-ного р-ра NaOH (pH 6—8), экстрагируют **XVII**, упаривают в вакууме, растворяют в 15 *мл* **XVII**, обрабатывают костяным углем и прибавляют 60 *мл* абс. эфира, получают **XXI**, выход 69%, т. пл. 147°. К 0,00112 моля **XXI** в 5 *мл* абс. спирта, при охлаждении льдом, прибавляют 0,00336 моля HCl в 0,34 *мл* абс. спирта, получают **XXII**, выход 0,22 *г*, т. пл. 194°. 0,02 моля **XV** растворяют в 20 *мл* абс. $CHCl_3$ и при 0° прибавляют по каплям 50 мин.

к смеси из 10 *мл* конц. H_2SO_4 и 1,45 *мл* (0,022 моля) HNO_3, перемешивают 30 мин., выливают на 45 *г* льда, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают в вакууме досуха, получают **XXIII**, выход 43%, т. пл. 138—139° (из 80%-ного сп.). К 0,0025 моля **XXIII** в 50 *мл* ацетона при 7—8° и перемешивании прибавляют по каплям 100 *мл* 0,1 н. NaOH, охлажд. до +2°, выдерживают 2 часа при —10°, титруют 0,2 н. HCl в присутствии метилоранжа, упаривают ацетон при 30°/2 *мм*, экстрагируют **XVII** и упаривают в вакууме, получают **II**, выход 0,62 *г*, т. пл. 151—153° (из **XVII**). М. Л.

9936. Разделение DL-*трео*-1-*n*-**нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 на оптические антиподы. Кучера** (Štepení DL-*threo*-1-*p*-nitrofenyl-2-aminopropan-1,3-diolu na optické antipody. Kučera Jaromír), Chem. listy, 1955, 49, № 4, 526—528 (чеш.)

При синтезе хлорамфеникола проводилось разделение DL-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 (**I**). Автор выделил чистый D-компонент с выходом 88,6% непрерывной экстракцией суспензии кислых виннокислых солей DL-оснований CH_3OH при 50°. Кислый виннокислый DL-**I**, т. пл. 164—165° (разл), $[\alpha]_D^{20} + 12,4°$, готовят медленным приливанием холодного р-ра винной к-ты (1 моль) в 85%-ном C_2H_5OH (1000 *мл*) при перемешивании к р-ру DL-**I** в 99%-ном C_2H_5OH (5000 *мл*) и осадок отжимают, выход 98—99%. Продукт вносят через верх в экстрактор в форме колонки, имеющий мешалку и сетчатое дно, где при 50° экстрагируют продукт CH_3OH противотоком. Нерастворимое в-во — кислый виннокислый D-**I**, т. пл. 190—191° (разл.), $[\alpha]_D^{20} -3,43°$. Упариванием экстракта выделяют частично загрязненный кислый виннокислый L-**I** (выход 73,4%), который перекристаллизовывают из CH_3OH, т. пл. 172°, $[\alpha]_D^{20} + 29°$. D-**I** получен разложением водн. р-ра кислого виннокислого D-**I** NH_3 при охлаждении, т. пл. 162°, $[\alpha]_D^{20} —23,0°$, выход 83%. Из него получили хлорамфеникол, т. пл. 150—151°, $[\alpha]_D^{20} + 18,2°$. Аналогично получают L-**I**, т. пл. 162°, $[\alpha]_D^{20} + 23,01°$. Jan Kovář

9937. Новая кристаллическая двойная соль стрептомицина. VI. Двойная соль стрептомицилиденизоникотиноилгидразида. Икеда, Икеда (A new crystalline double salt of streptomycin, VI. Double salt of streptomycylideneisonicotinylhydrazine. Ikeda Hiroshi, Ikeda Natsuko), J. Scient. Res. Inst., 1953, **47**, Dec., 292—293 (англ.)

Описана новая кристаллич. двойная соль стрептомицилиденизоникотиноилгидразида (**I**) — трипентахлорфенат-полуторасульфат $C_{21}H_{39}N_7O_{11} \cdot C_6H_5N_3O \cdot 3(C_6Cl_5OH) \cdot 2[C_{21}H_{39}N_7O_{11} \cdot C_6H_5N_3O \cdot 3/2H_2SO_4]$ (**II**); последний легко получить по одному из трех методов: А. 9,3 *г* двойной соли трипентахлорфената-полуторасульфата стрептомицина (**III**) и 1,1 *г* изоникотиноилгидразида (**IV**) в 22 *мл* абс. CH_3OH нагревают 10 мин. при 60°, прибавляют 9 *мл* воды, осадок отфильтровывают, промывают 65%-ным CH_3OH (3 по 10 *мл*) и растворяют в 250 *мл* 70%-ного CH_3OH. Р-р упаривают в вакууме до появления кристаллов, оставляют на 12 час., осадок отфильтровывают, промывают 5 *мл* 30%-ного CH_3OH и получают 1,5 *г* **II**. Б. 0,32 *г* **IV** в 10 *мл* воды и 3,3 *г* полуторасульфата **I** (**V**) в 10 *мл* воды прибавляют к р-ру 2,75 *г* **III** в 38 *мл* 80%-ного CH_3OH и нагревают при 60°. Кристаллы отфильтровывают, промывают 30%-ным CH_3OH (3 по 12 *мл*) и 15 *мл* воды и получают 5,5 *г* **II**. В. 4,4 *г* **V** в 30 *мл* воды и 3,3 *г* трипентахлорфената **I** в 35 *мл* CH_3OH нагревают при 60°. Кристаллы отфильтровывают, промывают 30%-ным CH_3OH (2 по 25 *мл*) и 25 *мл* воды и получают 7,0 *г* **II**. Препараты, полученные по трем методам, имеют т. пл. 215° (разл.) и тождественны между собой. Часть V см. РЖХим, 1955, 2172. В. Р.

9938. *D*-**4-амино-3-изооксазолидон, новый антибиотик. Кюл, Вулф, Треннер, Пек, Хау, Ханневелл, Даунинг, Ньюстед, Фолкерс** (*D*-4-amino-3-isoxazolidone, a new antibiotic. Kuehl Frederick, A. Jr, Wolf Frank J., Trenner Nelson R., Peck Robert L., Howe Eugene, Hunnewell Berl D., Downing George, Newstead E., Folkers Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2344—2345 (англ.)

Показано, что новый антибиотик оксамицин (**I**), являющийся продуктом обмена в-в нового вида *Streptomyces*, имеет строение D-4-амино-3-изооксазолидона. **I** обладает широким спектром антибиотич. активности. Культуральный р-р обесцвечивают углем, доводят до pH 3,0, пропускают через колонку с амберлитом IR-120, вымывают 0,2 н. р-ром NH_4OH, собирают фракцию от pH 5,5 до 10,5 и пропускают вновь через колонку с амберлитом XE-98, вымывают 0,3 н CH_3COOH, фильтрат (pH 10,5) доводят до конц-ии 100 *мг/мл*, осаждают примеси 5 объемами *изо*-C_3H_7OH и вновь подкисляют до pH 6. Получают **I**, т. пл. 154—155°, $[\alpha]_D^{25} + 116°$ (*c* 1,17; в воде), $\lambda_{макс}^{вода}$ 226 *mμ* ($E_{1\,см}^{1\%}$ 402), рK_a 4,4 и 7,4. ИК-спектр указывает на наличие биполярного-иона, широкая частота в области 3,6—4,7 и $\lambda_{макс}$ 6,12, 6,20, 6,28, 6,43 и 6,52 μ. Приготовлен кристаллич. сульфат и Ba-, Mg- и Ca-соли **I**. Последняя в виде тетрагидрата (т. пл. 215—220°, разл., $[\alpha]_D^{25}$ 73,7° (*c* 1, в воде). **I** в щел. среде относительно устойчив. Кислый гидролиз **I** приводит к NH_2OH и серину. При каталитич. гидрировании **I** образуется с колич. выходом амид D-серина. Аналогично N-ацетильное производное **I**, т. пл. 175—177°, переходит в амид N-ацетил-D-серина. При действии на **I** HCl в CH_3OH образуется дихлоргидрат метилового эфира β-аминоокси-D-аланина, т. пл. 145—155° (разл.), который при действии щелочи превращается обратно в **I**. Сравнение **I** с циклосерином показывает их идентичность. М. М.

9939. Химическое строение антибиотика «фрамицетина». I. Исследование продуктов кислотного гидролиза. Жано, Пено, Ван-Столк, Хагеман, Пенасс (Constitution chimique de l'antibiotique «framycétine». I. Étude des produits d'hydrolyse acide. Janot Maurice-Marie, Pénau Henry, Van Stolk Digna, m-lle, Hagemann Guy, Pénasse Lucien), Bull Soc. chim. France, 1954, № 11—12, 1458—1463 (франц.)

«Фрамицетин» (софрамицин) (**I**), пикрат, т. пл. 189°, (испр.) (разл.), $[\alpha]_D —32°$ (*c* 0,5; CH_3OH); хлоргидрат, $[\alpha]_D + 57°$ (*c* 1; вода), выделен из культуральной жидкости *Streptomyces T. 59*. Кипячением 2,5 часа р-ра 20 *г* хлоргидрата **I** в 2 *л* метанола, содержащих 80 *мл* 10 н. HCl — CH_3OH, с последующим разбавлением 800 *мл* сухого эфира и оставлением до утра в холодильном шкафу получено 10 *г* аминированного осадка (**II**); выпариванием жидкости после отцентрифуговывания **II** получено ~ 10 *г* аморфного метилозидхлоргидрата (**III**), $[\alpha]_D + 23°$, легко растворимого в воде и спирте и весьма мало растворимого в эфире и ацетоне. Пропусканием сухого NH_3 через охлажд. метанольный р-р **II** получено свободное основание со свойствами неамина: т. пл. 256° (из сп.-вода, 4 : 1), $[\alpha]_D + 123°$ (*c* 2; вода); хлоргидрат, $[\alpha]_D + 83°$. Нагреванием (2 часа, 100°) 5 *г* **III** в 5 *мл* воды с 20 *мл* HCl (1,19) получено 2 *г* аморфного гигроскопич. хлоргидрата диаминогексозы (**IV**) $C_6H_{12}O_3N_2$ (возможно, $C_6H_{14}O_3N_2$); пикрат, т. пл. 126°

(из воды). Окислением пикрата CrO_3 по Куну — Роту установлено отсутствие в II группы C — CH_3. Титрование иодом указывает на наличие в II одной альдегидной группы, а окисление $NaJO_4$ (образование CH_2O) — на наличие одной группы CH_2OH; колич. ацетилирование подтверждает присутствие в II двух групп NH_2 и одной группы OH. Определение азота по Ван Слайку указывает, что оба атома азота находятся в виде первичных аминогрупп; р-ция Келлера—Килиани на дезокси-2-гексозы — отрицательная. Возможно, что II представляет диаминоангидрогексозу (подобно 2,5-ангидро-3,4-диаминоглюкозе). При гидролизе I образуется значительное кол-во фурфурола, говорящего о наличии пентозы (V) в молекуле I. V выделена из водн. р-ра сульфата I с помощью синтетич. сульфоновых ионитов Дауэкс 50 H^+ — Амберлит I. R. 120 H^+ и идентифицирована как пентоза хроматографией на бумаге; р-ция Келлер — Килиани отрицательная. Поэтому молекула I состоит из трех связанных частиц· II, IV и V (IV и V составляют III). Полученные результаты указывают на несомненное отличие I как от стрептомицина, так и от неомицинов, несмотря на сходство их спектров, антибиотич. действия и вторичных физиологич. р-ций.

Я. К.

9940. Химия эритромицина. III. Продукты кислотного расщепления эритромицина В. Кларк, Татерка (The chemistry of erythromycin. III. Acid degradation products of erythromycin B. Clark R. K., Jr, Taterka M.), Antibiotics and Chemotherapy, 1955, **5**, № 4, 206—211 (англ.)

Описано выделение эритромицина В (I) $C_{37}H_{71}NO_{12}$ из смеси с эритромицином (II), основанное на большей устойчивости I по отношению к к-там. Приготовлены следующие соли I: хлоргидрат, т. пл. 158—159° (из сп.-эф.), иодгидрат, т. пл. 167—169° (из сп.-эф.), сульфат, т. пл. 154—156° (из сп.-воды; 1 : 1), бензоат, т. пл. 102—104° (из сп.+ вода до помутнения), стеарат, т. пл. 54—59°, *n*-(*n*-оксифенилазо)-бензолсульфонат, т. пл. 165—167° (из сп. эф. и сп. воды). I с этиловым эфиром хлоругольной к-ты (III) дает этиловый эфир угольной к-ты (IV). Изучение строения I показало, что при кислотном гидролизе его в мягких условиях образуется кладиноза и два основания $C_{29}H_{55}NO_9$ (V) и $C_{29}H_{51}NO_8$ (VI), отличные от оснований, полученных из II. Кислотный гидролиз V в жестких условиях приводит к хлоргидрату дезозамина и, возможно, к α,β-ненасыщ. альдегиду или кетону (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 163—167° из сп. и хроматографирования на колонке с Al_2O_3). При этом пропионовый альдегид не был получен, следовательно, I отличается от II строением этой части молекулы. 5 *г* смеси I и II растворяют в 5 *мл* воды, подкисляют 6 н. HCl до pH 1,5 оставляют на 40 мин. при —20°, добавляют 5 н. NaOH до pH 11,0, получают I, выход 1,5 *г*, т. пл. 202—203° (из ацетона-воды и сухого ацетона), $[\alpha]_D^{25}$ —98°, биоиспыт. 700 γ/*мг*. К 10 *г* I в 200 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют 1,6 *мл* III, оставляют на 3 часа при ~20°, добавляют равный объем технического гексана, получают IV, выход 2,4 *г*, т. пл. 122—123° (из ацетона-воды). 8 *г* I гидролизуют по способу Hasbrouck и Garven. После экстракции этилкладинозида эфиром водн. слой доводят NaOH до pH 10,0, получают V, выход 2,3 *г*, т. пл. 119—121° (из ацетона-воды; 1 : 1), $[\alpha]_D^{26}$—64°±1°. Из маточного р-ра при стоянии выделяется VI, выход 0,5 *г*, т. пл. 239—240° (из сп.). Часть II см. РЖХим, 1954, 49772.

М. Л.

9941. Химия грамицидина *J*. Отани, Саито (The chemistry of gramicidin *J*. Otani Shohei, Saito Yoshitaka), Proc. Japan Acad., 1954, **30**, № 10, 991—995 (англ.)

Исследован полученный из нового штамма *B. brevis* — кристаллич. антибиотик грамицидин *J* (I), который по ряду свойств (т-ры плавления, уд. вращению, растворимости в органич. р-рителях и антибиотич. активности) очень близок грамицидину *С*. Очищ. противоточным распределением препарат хлоргидрата I является гомогенным (коэфф. распределения в системе из CH_3OH, $CHCl_3$, 10 н. HCl, 2 : 2 : 1, равен 0,24). Миним. мол. вес по элементарному составу равен 792, и определенный криоскопически — 790—850. В кислотном гидролизате I обнаружено по две молекулы DL-фенилаланина (Фен) и DL-орнитина (Орн) и по одной молекуле D-лейцина (Лей), L-валина (Вал) и L-пролина (Про) на частицу I с миним. мол. весом. При противоточном распределении динитрофенильных производных (ДНФ) I обнаружены только I и моно- и ди-ДНФ-1. При полном кислотном гидролизе ди-ДНФ-1 найден только δ-ДНФ-Орн, т. е. I не имеет свободной α-NH_2-группы. Предполагается, что I представляет собой циклич. гептапептид, которому на основании исследования строения продуктов неполного кислотного гидролиза (10 н. HCl, 37°, 7—54 дней) I и ди-ДНФ-1 приписывается строение А.

D - Орн
L - Про   L - Вал
L - Фен   L - Орн
D - Лей—D - Фен

У. Х.

9942. α-Метил-α-аминокислоты. II. Производные D,L-фенилаланина. Штейн, Броннер, Пфистер (α-Methyl-α-amino acids. II. Derivatives of DL-Phenylalanine. Stein Gustav A., Bronner Hermann A., Pfister 3rd K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3. 700—703 (англ.)

Описан синтез аналогов α-метил фенилаланина (I). Синтезированы производные I (II—IX). Фенилацетонитрил (X) превращают в фенил-α-ацетоацетонитрил (XI), затем в фенилацетон (XII) и из последнего или через соответствующий гидантоин (XIII) или аминонитрил (XIV) получают аминокислоты. Горячий р-р C_2H_5ONa

I R = R′ = H; II R = R′ = OCH_3; III R = R′ = OH; IV R = OH, R′ = OCH_3; V R = OCH_3, R′ = H; VI R = OH, R′ = H; VII R = H, R′ = NO_2; VIII R = H, R′ = NH_2; IX R = H, R′ = OH; I—IX R″ = $CH_2C(CH_3)(NH_2)COOH$; X R″ = CH_2CN; XI R″ = $CH(CN)COCH_3$; XII R″ = CH_2COCH_3; XIV R″ = $CH_2C(CH_3)(NH_2)CN$

(из 389 *г* Na и 4530 *мл* спирта) 5,65 моля X (R = R′= OCH_3) и 19,4 моля этилацетата кипятят 4 часа и оставляют на 12 час. при ~ 20°. Выход Na-соли XI (R = R′= OCH_3) 1403 *г*, т. пл. 296—300° (разл.), XI (р-р соли в 5400 *мл* воды, 1420 *мл* лед. CH_3COOH, 0°), выход 97,7%, т. пл. 98—100° (из CH_3OH). Na-соль XI (R=OCH_3 R′=H) (осаждение петр. эф.) 275 *г*, т. пл. 280—290° (разл.), XI, выход 83,6%, т. пл. 90—91° (из CH_3OH). К р-ру 3008 *мл* конц. H_2SO_4 в 727 *мл* воды прибавляют при 0—5° 1212 *г* XI (R=R′=OCH_3), нагревают 10 мин. до 80°, разбавляют (0°) 10,75 *л* воды, нагревают 3 часа на кипящей водяной бане и извлекают эфиром, выход XII (R=R′=OCH_3) 51%, т. кип. 142°/2,6 *мм*; 118°/0,4 *мм*, n_D^{27} 1,5431. XII (R = OCH_3; R′= H) аналогично (нагревание при 90—95°), выход 46,5%, т. кип. 95—97°/0,7 *мм*, n_D^{25} 1,5230. 2,74 моля XII (R = R′= OCH_3), 24 моля $(NH_4)_2CO_3$ (XV), 3,54 моля KCN (XVI), 6840 *мл* воды и 6840 *мл* спирта нагревают 10 час. при 55—60°, выдерживают 10 час. при ~ 20° и концентрируют в вакууме, выход XIII (R = R′= OCH_3) 87,5%, т. пл. 241,5—243,5° (из воды). XIII (R = OCH_3; R′= H) (0,173 моля XII, 1,28 моля XV, 0,41 моля XVI, 365 *мл* воды, 365 *мл* спирта, 12 час. при 55—60°), выход 74,5%, т. пл. 202—

204° (из воды). 2,36 моля **XIII** (R = R′= OCH_3), 10 молей $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (**XVII**), 15,77 *л* воды кипятят 68 час., выливают в 50 *л* воды, подкисляют 12 *л* 2 н. H_2SO_4 (pH 1,6), добавляют 50 *л* воды и упаривают в вакууме до 12 *л*. Остаток несколько раз упаривают, предварительно обрабатывая его спиртом, растворяют в 5 *л* ацетона, прибавляют $(C_2H_5)_2NH$ (**XVIII**) (pH 8,8) и подкисляют CH_3COOH (pH 6,0), выход **II** 580 *г*, т. пл. 282—283,5° (разл.; из воды). **V** получают аналогично (5 *г* **XIII** (R = OCH_3; R′= H), 25 *г* **XVII**, 150 *мл* воды, 57 час., разбавление до 750 *мл* 70 *мл* 2 н. H_2SO_4), выход 91,5%, т. пл. 277° (разл.; из CH_3OH). 545 *г* **II**, 5400 *мл* 47,5%-ной HBr кипятят 55 час., упаривают в вакууме, остаток несколько раз концентрируют после прибавления ацетона, затем растворяют в 5 *л* ацетона, вносят 400 *мл* **XVIII** (pH 8,4) и через 2 часа подкисляют 12 *мл* лед. CH_3COOH, выход **III** 94,2%, т. пл. 300—301° (с разл.), растворимость ~30 *мг/мл* (pH 4,2); p*Ka* 9,12; 10,61. Для очистки р-р **III** обрабатывают SO_2 или Al_2O_3 (3 *г/г* **III**) и упаривают в токе азота. **VI** (2 *г* **V**, 160 *мл* конц. HCl, насыщ. HCl-газ, 6 час. при 150° в запаянной трубке, обработка р-ра хлоргидрата **VI** в 125 *мл* ацетона **XVIII**), выход 84%, т. пл. 296—297° (разл.; из CH_3OH). 11,8 *г* **XII** (R = R′= OCH_3), 4,1 *г* **XVI** и 3,3 *г* NH_4Cl (**XIX**) в 37 *мл* воды нагревают 5,5 часа при 55—60°, выход хлоргидрата **XIV** (R = R′ = OCH_3) 77%, т. пл. 103—106° (с разл.). **IV** (9,5 *г* **XIV**, 45 *мл* конц. HCl, насыщ. HCl-газ, 18 час. на кипящей водяной бане, упаривание в вакууме обработка NH_4OH), выход 41%, т. пл. 295—296° (разл.; из воды). **III** (1 *г* **IV**, 40 *мл* конц. HCl, насыщ. HCl-газ, 4 часа при 150°), выход 83%, т. пл. 299,5—300° (разл.). 40,3 *г* **XII**, 20,2 *г* **XVI**, 16,1 *г* **XIX**, 87 *мл* воды нагревают 6—7 час. при 55—60°, выдерживают 12 час. при ~20°, извлекают эфиром. Эфирную вытяжку концентрируют и обрабатывают 60 *мл* конц. HCl, получая хлоргидрат **XIV** (R=R′= H), т. пл. 151—152° (с разл.). Водн. слой насыщают HCl-газ и нагревают 7 час. на кипящей водяной бане (40 *мл* конц. HCl после 1 часа нагревания), выход хлоргидрата **I** 35 *г*, т. пл. 241—243° (разл.; из C_4H_9OH-эф.). **I**, т. пл. 294,5—295° (с разл.), пикрат **I**, т. пл. 174—175°, p*Ka* 9,57. Хлоргидрат метилового эфира **I** (**XX**) (20 *г* **I**, 780 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl-газ, кипячение 2,5 часа), выход 98,7%, т. пл. 96—97°. Амид **I** (15,3 *г* **XX**, 320 *мл* жидкого NH_3, 4 дня при ~20° в запаянных трубках), выход 3,48 *г*, т. пл. 159—160° (с разл.). Метиловый эфир **I** (**XXI**) получают нейтр-цией **XX** NH_4OH, выход 84,5%, т. кип. 82—84°/0,2 *мм*, n_D^{25} 1,5112. N-ацетильное производное **XXI** (**XXII**) (23 *г* **XXI**, 115 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипячение 0,5 часа), выход 92%, т. пл. 122—124° (из воды). В р-р 22,2 *г* **XXII** в 240 *мл* абс. спирта вносят 25,4 *г* Na, кипятят 4 часа, упаривают, остаток растворяют в воде, извлекают эфиром и перегоняют при 90—105°/0,3 *мм*, выход 2-амино-2-метил-3-фенилпропанола 5,14 *г*, т. пл. 99—100° (из гептана). N-дихлорацетильное производное **I** (**XXIII**) (182 *г* **I**, 805 *мл* 2,5 н. NaOH, —10—0°, 300 *г* дихлорацетилхлорида, 1020 *мл* 1,25 н. HCl), выход 31,9%, т. пл. 164—165° (из воды-диоксана). N-дихлорацетильное производное **VII** (**XXIV**) (84 *г* **XXIII**, 168 *мл* дымящей HNO_3, 0°), выход 91,6%, т. пл. 187—188° (из воды-диоксана). Хлоргидрат **VII** (1 *г* **XXIV**, 12,5 *мл* 6 н. HCl, кипячение 7—8 час.), выход 38,6%, т. пл. 275—277° (с разл.). **VII** (5,1 *г* хлоргидрата **VII**, 135 *мл* спирта и **XVIII** до pH 6,5), выход 70%, т. пл. 271—273° (из воды). Восстановлением 50 *г* **XXIV** в 500 *мл* CH_3OH над 300 *мг* PtO_2 в течение 1 часа получают N-дихлорацетильное производное **VIII** (**XXV**), выход 99,5%, т. пл. 104—108° (разл.; из сп.-эф.). 10 *г* **XXV** в 5 *мл* 50%-ной H_2SO_4 диазотируют (2,4 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды), реакционную смесь кипятят 17 час. с 150 *мл* HCl (1 : 1), упаривают, извлекают этилацетатом водн. вытяжку, упаривают, растворяют в спирте и нейтрализуют **XVIII**, выход **IX** 1,5 *г*, т. пл. 320° (разл.; из воды), растворимость 0,57 *мг/мл* при ~20°. 4-окси-3,5-дииод-α-метилфенилаланин (1,21 *г* **IX** в 12 *мл* 20%-ного **XVIII**, 3,86 *г* иода и 4,84 *г* NaJ в 16 *мл* воды, перемешивание 2 часа, обработка 5 *г* калийметабисульфита, переосаждение из 1 н. HCl), выход 1,1 *г*, т. пл. 217,5° (с разл.). **III** является ингибитором ДОПА — декарбоксилазы у млекопитающих, **IV** и **VI** не показывают подобного эффекта. Некоторые из описанных в-в обладают антибактериальной активностью in vitro. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 4005. В. А.

9943. 2-нитро-4-карбоксифенилпроизводные аминокислот и некоторые производные их и глюкозы. (III). Михель, Вейхбродт (2-Nitro-4-carboxy-phenyl-Derivate von Aminosäure und einige ihrer Glucose-Derivate (III). Micheel Fritz, Weichbrodt Kurt), Chem. Ber., 1955, **88**, № 4, 468—474 (нем.)

Найдено, что α, ε-бис-N-[2-нитро-4-карбоксифенил] D, L-лизин (**I**), полученный гидролизом α, ε-*бис*-N-[2-нитро-4-карбэтоксифенил]-D, L-лизина (**II**) (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1954, 27116) или р-цией лизина (**III**) с 4-фтор-3-нитробензойной к-той (**IV**), при нагревании с водн. CH_3COOH или HCl гидролизуется с образованием ε-N-(2-нитро-4-карбоксифенил)-D, L-лизина (**V**). Это легко проходящее расщепление **I** является необычным, так как все полученные ранее α-N-(2-нитро-4-карбэтокси)-аминокислоты очень устойчивы к кислому гидролизу. Образование **II** из **I** исключает предположение о том, что **I** является α-4-окси-3-нитробензоильным производным **V**. Строение **V** доказано следующим образом: Cu-комплекс **III** (из 1,4 *г* **III**) действием этилового эфира **IV** (**VI**) в водн. CH_3OH (8 час.; 50°) с последующим разложением HCl (к-той) переводят в эфир ε-N-(2-нитро-4-карбэтоксифенил)-D, L-лизина (**VII**), выход 45,2%, т. пл. 215—218° (из *изо*-C_3H_7OH). **VII** (780 *г*) омыляют 10%-ным р-ром NaOH (нагревание 3 часа), выделяют **V** в виде хлоргидрата (ХГ), т. пл. 155°. **V** образуется также при взаимодействии (20 час., 50°) **III** с **IV** в присутствии $NaHCO_3$ в водн. CH_3OH. Выход **V**·HCl 42,4%. Наличие α-NH_2-группы в **V** подтверждено нингидринной р-цией (выделилось 95,7% CO_2). Для сравнения был синтезирован α-N-[2-нитро-4-карбоксифенил] D, L-лизин (**VIII**): р-цией ε-N-бензоил-D, L-лизина с **IV** в присутствии $NaHCO_3$ в водн. CH_3OH (8 час., 40°) получен ε-N-бензоил-α-N-(2-нитро-4-карбоксифенил)-D, L-лизин, выход 80,5%, т. пл. 240—245° (разл.). При гидролизе его конц. HCl (кипячение 36 час.) получают **VIII**·HCl с выходом 25,6%, т. пл. 176° (из разб. HCl). L-аргинин реагирует с **VI** (140°, pH 8,3, водно-спирт. среда, 10 час.) с образованием α-N-(2-нитро-4-карбэтоксифенил)-L-аргинина (**IX**), температура плавления 166° (из воды), выход 66%. Последний омылением р-ром $Ba(OH)_2$ превращен в Ba-соль α-N-(2-нитро-4-карбоксифенил)-L-орнитина (**X**), т. пл. 320° (из воды). Из 1,2-изопропилиден-3,5-бензилиден-6-(4-фтор-3-нитробензоил)-D-глюкозы (**XI**) (см. ссылку выше) и D, L-аланина синтезирована 1,2-изопропилиден-3,5-бензилиден-6-(3-нитро-4-N-аланилбензоил)-D-глюкоза (**XII**). Описанную ранее (см. ссылку выше) 1,2, 5,6-диизопропилиден-3-(3-нитро-4-N-аланилбензоил)-D-глюкозу (**XIII**) удалось кислотным гидролизом превратить в 3-(3-нитро-4-N-аланилбензоил)-D-глюкозу (**XIV**). Оптимальные условия гидролиза выбраны с помощью хроматографирования на бумаге. Р-цией хлорангидрида **IV** (**XV**) с D-глюкозой получена пента-(4-фтор-3-нитробензоил)-β-D-глюкоза (**XVI**), принадлежность которой к β-ряду приписана на основании значения $[\alpha]_D$. 1 *г* D, L-**III** и 3 *г* **VI** в р-ре 30 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды оставляют

на 12 час. при 50°, выход **II** 540 *мг*, т. пл. 237° (из воды). К маточному р-ру добавляют 500 *мг* $NaHCO_3$, через 10 час. (50°) р-ритель отгоняют, остаток промывают C_6H_6 и получают Na-соль **II**, выход 80,2%, т. пл. 127° (из водн. CH_3OH). Смешивают 1 *г* **III**·HCl, 2,1 *г* **IV** и 675 *мг* NaOH в водн. CH_3OH, через 10 час. (45°) р-ритель отгоняют и подкисляют разб. HCl, осадок многократно промывают C_6H_6 и перекристаллизовывают из спирта, выход **I** 75,5%, т. пл. 145°. **I** получен также гидролизом **II** 5%-ным р-ром NaOH (кипячение 5 час.), выход 60,8%. Смесь 66 *мг* **I** и 5 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до кипения, добавляют 5 *мл* воды и нагревают еще 5 мин., р-ритель отгоняют в вакууме, остаток трижды промывают безводн. пиридином, выход **V** 56,5%, т. пл. 239°, с HCl (к-той) дает **V**·HCl. 420 *мг* ХГ L аргинина и 1 *г* **VI** в р-ре водн. спирта при pH 8,3 оставляют на 10 час. и после отгонки р-рителя получают **IX**, выход 66%, т. пл. 166° (из воды), $[\alpha]_D - 26°$ (*c* 1, CH_3COOH). 200 *мг* **IX** омыляют 25 *мл* насыщ. р-ра $Ba(OH)_2$ (кипячение 2 часа), нейтрализуют пропусканием CO_2, фильтрат упаривают, остаток трижды промывают CH_3OH и получают **X**, т. разл. > 320°. Смешивают 2 *г* **XI** в 5 *мл* $CHCl_3$ с 370 *мг* D, L-аланина и 360 *мг* $NaHCO_3$ в 5 *мл* воды и добавляют CH_3OH до образования гомог. р-ра. Через 12 час. (50°) р-ритель удаляют, из остатка экстракцией CH_3OH получают Na-соль **XII**, которую очищают осаждением водой из р-ра в *изо*-C_3H_7OH, а затем из р-ра в CH_3OH, выход 71,4%, $[\alpha]_D + 8°$ (*c* 1, CH_3OH). 620 *мг* **XIII** гидролизуют нагреванием (12 час., 50°) со смесью 16,9 *мл* 1 н. HCl и 14 *мл* диоксана, нейтрализуют Ag_2CO_3 и фильтрат упаривают в вакууме. Для удаления коллоидного Ag остаток троекратно растворяют в CH_3OH и упаривают, аморфную **XIV** переводят в Na-соль, выход 67,7%, $[\alpha]_D + 25°$ (*c* 1, вода). Нагревают (3 дня, 70°) 4 *г* **XV**, 600 *мг* глюкозы и 1,6 *г* пиридина в 30 *мл* $CHCl_3$, фильтрат промывают 1%-ной H_2SO_4, сушат, упаривают в вакууме, перекристаллизовывают из *изо*-C_3H_7OH и получают **XVI**·$2C_3H_7OH$, выход 58,3%, т. пл. 41°, $[\alpha]_D + 5°$ (*c* 1, $CHCl_3$): при нагревании (24 часа, 56°) в вакууме над P_2O_5 теряет 1 молекулу C_3H_7OH.

В. З.

9944. **Строение полиглутаминовой кислоты бактериального происхождения. Уэйли** (The structure of bacterial polyglutamic acid. Waley S. G.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 517—522 (англ.)

Показано, что синтетич. поли-(γ-L-глутамил)-L-глутаминовая (**I**) и полученная из *B. Anthracis* и *B. licheniformis* природная поли-D-глутаминовая (**II**) к-ты имеют сходные кривые в ИК-спектре (максимум для **I** 8,25, 8,88, 9,80 μ), одинаковые значения p*K* 3,6 ± 0,1 при 50%-ной диссоциации (1 н. р-р KCl, 25°) и при частичном гидролизе (47%-ная HBr; 100°, 0,25—1,25 часа) с последующей хроматографией на бумаге (р-ритель: *н*-C_4H_9OH — CH_3COOH—вода—пиридин (30 : 6 : 24 : 20)) превращаются в глутаминовую и γ-глутамилглутаминовую к-ты, причем после гидролиза 0,25 часа обнаружены высшие полипептиды (3—6), тогда как после 1,25 часа — почти полностью образуется глутаминовая к-та. На основании этих данных сделан вывод, что **II** является γ-изомером. **I** синтезирована следующим образом: азид N-карбобензокси-γ-L-глутаминовой к-ты (**III**) конденсируют с γ-бензиловым эфиром L-глутаминовой к-ты (**IV**). Образовавшийся γ-бензиловый эфир N-(карбобензокси-γ-L-глутамил)-L-глутаминовой к-ты (**V**) превращают в α, α′-диметиловый эфир N-(γ-L-глутамил)-глутаминовой к-ты (**VI**), который полимеризуют и затем омыляют, получая **I**. 99 *г* γ-метилового эфира L-глутаминовой к-ты (**VII** — к-та) (125 *г* **VII**, 2500 *мл* CH_3OH, HCl-газ, 4,5 часа). 700 *мл* воды, 137 *г* $KHCO_3$, 120 *мл* бензилового эфира хлормуравьиной к-ты оставляют на 6 час. ~ 20°, экстрагируют эфиром, подкисляют, извлекают этилацетатом и обрабатывают 100 *мл* 90%-ного гидразингидрата в 250 *мл* спирта (48 час.). Выход гидразида N-карбобензокси-γ-L-глутаминовой к-ты (**VIII**) 48%, т. пл. 173—174°. К смеси 32 *г* **VIII**, 256 *мл* воды, 109 *мл* 6 н. HCl и 528 *мл* эфира прибавляют за 12 мин. р-р 10,7 *г* $NaNO_2$ в 107 *мл* воды, из водн. слоя извлекают **III** эфиром и прибавляют к 25 *г* **IV** и 32 *г* $KHCO_3$ в 320 *мл* воды, перемешивают 6 час. ~ 20°, выдерживают 12 час., добавляют этилацетат, подкисляют, органич. слой концентрируют и выделяют **V** эфиром, выход 58%, т. пл. 159,5°—160° (из ацетона-этилацетата и высаживания эф.), $[\alpha]_D^{21} + 11,5°$ (*c* 1,92, CH_3COOH). 12,6 *г* α-метилового эфира **V** (17 *г* **V**, 300 *мл* CH_3OH и CH_2N_2, выход 70%, т. пл. 117—118° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]_D^{21} + 6°$ (*c* 1,88; CH_3COOH)) в 270 *мл* CH_3OH, 10 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* воды восстанавливают над 2 *г* Pd/c, 2,5 часа; выход **VI** 70%, т. пл. 123—124° (из 95% *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D^{21} + 23°$ (*c* 2,03; CH_3COOH). 0,6 *г* **VI**, 2,8 *мл* диэтилфосфита, 1,6 *мл* тетраэтилпирофосфита нагревают 10 мин. при 100°, остаток после отгонки р-рителя и обработки эфиром нагревают 10 мин. с 8 *мл* 1 н. NaOH и диализуют против воды 44 часа, выход **I** Na-соли (дигидрат) 31%. Для очистки Cu-соль **I** (полученную обработкой $CuSO_4$) растворяют в 0,25 н. HCl, диализуют против 0,005 н. HCl (24 часа) и кристаллизуют **I** из замороженного состояния. 7 *мг* Na-соли **I** в 0,2 *мл* 0,025 *M* р-ра буры и 1 *мг* 1-фтор-2,4-динитробензола (**IX**) перемешивают в темноте при 40° 80 мин., подкисляют, диализуют против дистилл. воды, 6 час., упаривают досуха в вакууме, нагревают остаток с 0,3 *мл* 10%-ного р-ра 60%-ной $HClO_4$ в 98%-ной HCOOH в темноте 4 часа при 100°, разбавляют 3 *мл* воды и извлекают эфиром (р-р(а)). Водн. слой извлекают метилэтилкетоном, насыщ. водой и эфиром, прибавляют к нему 0,6 *мл* 1 н. NaOH (pH 9), 90 *мг* буры и 16 *мг* **IX** и повторяют операцию (40°, 80 мин.), получая эфир. р-р (б). (а) и (б) подвергают хроматографии на бумаге (р-ритель 1,5 *M* фосфатный буфер; pH 6) и подсчитывают кол-во динитрофенилглутаминовой к-ты (**X**)(РЖХим, БХ, 1955, 14189) и оптическую плотность: (а) 0,175; (б) 0,71. Степень полимеризации **I**-55. **X** (209 *мг* **VII**, 350 *мг* **IX**), выход 58%, т. пл. 93,5—94,5° (из эф.-бзл.). Восстановлением **V** в водн. CH_3COOH получают γ-L-глутамил-L-глутаминовую к-ту без примеси α-дипептида, $[\alpha]_D^{20} + 3,4°$ (*c* 1,0; 0,5 н. HCl), при гидролизе ее **VII** $[\alpha]_D^{24} + 3,8°$ (0-5 н. HCl). Cu-соль **II** расщепляют 10 *мл* 0,5 н. HCl, подвергают диализу (0,05 н. HCl, 2°, 70 час.) и кристаллизуют из замороженного состояния, выход 74 *мг*.

В. А.

9945. **Синтезы N-фосфорилированных производных аминокислот. Ли Си-о, Эйкин** (Synthesis of N-phosphorylated derivatives of amino acids. Li Si-Oh, Eakin Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1866—1870 (англ.)

Для изучения возможности использования в биосинтезе протеинов получены эфиры N-дибензилфосфорил-α-аминокислот $RCH(COOR')NHP(O)(OC_7H_7)_2$ (**I**) и амиды N-диалкилфосфорил-α-аминокислот $RCH(CONH_2)NHP(O)(OR')$ (**II**). **I** получают действием $(C_7H_7O)_2P(O)Cl$ (**III**) на $RCH(NH_2)COOR'$ (**IV**) в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (**V**). Получены следующие **I** (указаны конфигурация, R, R′, выход в %, т. пл. в °C): DL, $HOCH_2$, CH_3, 54, сироп; DL, $CH_3CH(OH)$, CH_3, 51,7; 52—54; DL, $C_6H_5CH(OH)$, CH_3, 51; 115—116 (разл.); DL, *изо*-C_3H_7, CH_3, 78; 39—41; DL, *изо*-C_4H_9, CH_3, 75; 45—46; L, $CH_3OOCCH_2CH_2$, CH_3, 87; масло; DL, $C_6H_5CH_2$, C_7H_7, 70,7; 67—69; L, *n*-$HOC_6H_4CH_2$, C_7H_7, 77,5; 54—55; H, C_7H_7, 72; —; DL, CH_3, C_7H_7, 75,5, —; L, $CH_3OOCCH_2CH_2$, C_7H_7, 71; 45—47. При фосфорилировании **IV** (R′ = CH_3) последний выделяют из

хлоргидрата действием NH_3 и обрабатывают **III** в присутствии **V**. При фосфорилировании **IV** ($R' = C_6H_5CH_2$) на хлоргидрат последнего действуют непосредственно **III** в присутствии двух молей **V**. В случае метиловых эфиров лизина и аргинина получают соответственно $(C_7H_7O)_2P(O)HN(CH_2)_4CH(COOCH_3)NHP(O)(OC_7H_7)_2$ и $(C_7H_7O)_2P(O)HNC(=NH)NH(CH_2)_3CH(COOCH_3)NHP(O)(OC_7H_7)_2$, т. пл. 91—93°. У метилового эфира цистеина фосфорилируются как NH_2, так и SH-группы. Из метилового эфира цистина получают $(CH_3OOCCH(NHP(O)(OC_7H_7)_2(CH_2S—))_2$, выход 73%, т. пл. 96—100°. Этиловый эфир тирозина с 1 молем **III** образует n-$HOC_6H_4CH_2CH(COOC_2H_5)NHP(O)(OC_7H_7)_2$, выход 73%, т. пл. 104—105°, а с 2 молями **III** дает $(C_7H_7O)_2P(O)OC_6H_4CH_2CH(COOC_2H_5)NHP(O)(OC_7H_7)_2$, т. пл. 95—97%. При каталитич. гидрогенолизе **I** ($R' = CH_3$), только в случае DL-фенилаланина и DL-триптофана удалось выделить в кристаллич. виде в-ва типа $RCH(COOR')NHP(O)(OH)_2$ ($R' = CH_3$). При каталитич. гидрогенолизе **I** ($R' = C_6H_5CH_2$) только в случае **I** ($R = R' = C_6H_5CH_2$) и **I** ($R = H$, $R' = C_6H_5CH_2$) удалось получить $RCH(COOH)NHP(O)(OH)_2$ (**VI**) (R соответственно $C_6H_5CH_2$ и H). При действии на $RCH(NH_2)CONH_2$ (выделяют из хлоргидрата рассчитанным кол-вом CH_3ONa) **III** в присутствии **V** получают **II** ($R' = C_6H_5CH_2$). При пропускании NH_3 в метанольный р-р **I** при 0° и оставлении на неделю происходит переэтерификация и получают **II** ($R' = CH_3$). Получены следующие **II** (указаны конфигурация, R, R', выход в %, т. пл. в 0°С): H, C_7H_7, 63,3; 103—104,5; DL, CH_3, C_7H_7, 64; 97—99; DL, CH_3, CH_3, 72,2; 111—112; DL, C_7H_7, CH_3, 83,6; 148—149; L, $H_2NOCCH_2CH_2$, CH_3, 94, 117—120 (разл.). **I** ($R' = CH_3$) получают по методу автора (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5959). **I** ($R' = C_6H_5CH_2$) готовят аналогичным путем. 3,4 *г* **I** (DL, $R = R' = C_7H_7$) в присутствии 0,3 *г* Pd-черни в 170 *мл* метанола гидрируют 90 мин., получают 1 *г* **VI**. H_2O ($R = C_7H_7$), т. пл. 163—164° (из метанола-эф.). При гидрогенолизе 1 *г* **I** ($R = H$, $R' = C_7H_7$) получают 0,1 *г* **VI** ($R = H$), т. пл. 115° (разл.). С. И.

9946. Химическое получение L-орнитина из L-аргинина. Р и в а р д, К а р т е р (Chemical preparation of L-ornithine from L-arginine. R i v a r d D o n a l d E., C a r t e r H. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1260—1261 (англ.)

Разработан метод получения L-орнитина (**I**) из L-аргинина (**II**) путем гидролиза $Ba(OH)_2$ и осаждения монохлоргидрата **I** спиртом. Аналогично из D-**II** получают D-**I**. 0,51 моля $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ прибавляют к р-ру 0,19 моля хлоргидрата L-**II** в 1 *л* воды, кипятят 2 часа, охлаждают, подкисляют 6 н. H_2SO_4 до pH 1,5, отделяют $BaSO_4$, упаривают до 150 *мл*, добавляют конц. р-р $Ba(OH)_2$ до pH 7—7,2, фильтрат подкисляют 3 н. HCl до pH 4—4,5 и упаривают (вакуум 10—20 *мм*) до 150 *мл*. К горячему р-ру прибавляют 350—400 *мл* горячего спирта и через 18 час. (5°) получают монохлоргидрат L-**I**, выход 75%, т. пл. 230—232° (разл., из водн. сп.), $[\alpha]^{25}_D + 17{,}1°$ (c 4,91%; 3 н. HCl). Из фильтрата отгоняют спирт, прибавляют 175 *мл* воды, пропускают через колонку с амберлитом IRC-50 (pH 7), вымывают водой L-цитруллин, выход 0,44 *г*, т. пл. 219—220° (разл., из водн. сп.), $[\alpha]^{21}_D + 22{,}6°$ (c 4,44%; в 3 н. HCl); затем 1 н. HCl вымывают из колонки смесь L-**I** и DL-**I**. Т. К.

9947. Об окислении аргинина. М у р г, Д о х а н (Sur l'oxydation de l'arginine. M o u r g u e M a r c e l, D o k h a n R a y m o n d), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 22, 1518—1520 (франц.)

Окисление аргинина (**I**) H_2O_2 в щел. среде при различных конц-иях и различных т-рах дает одни и те же продукты деградации **I** и отличается лишь по скорости р-ции. Последние разделены хроматографированием на бумаге в смесях $н$-C_4H_9OH: CH_3COOH: вода (73 : 10 : 17) (смесь А) и пиридин: $C_5H_{11}OH$: CH_3COOH: вода (80 : 40 : 10 : 40) (смесь Б), с проявлением по р-ции Сакагучи или по р-ции с диацетилом. Значения R_f при 17° (неидентифицированные в-ва обозначены через X): **I**, А 0,05, Б 0,18; X_1, А 0,09, Б 0,24; α-кето-γ-гуанидовалериановая к-та, А 0,17, Б 0,31; X_2, А 0,30, Б 0,46; γ-гуанидомасляная к-та, А 0,46, Б 0,54; X_3, А 0,46, Б 0,62; β-гуанидопропиловый спирт, А 0,42, Б 0,68; β-гуанидопропионовая к-та, А 0,39, Б 0,52; гуанидин А 0,34, Б 0,41, X_4, А 0,02. Значения R_f для X_1 и X_4 (в А) аналогичны полученным для неидентифицированных продуктов при окислении **I** L-оксидазой аминокислот *Limnea stagnalis* в присутствии O_2 (Robin Y., These Doct. Sc. phys. Paris, 1954) Б. М.

9948. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение I. Изодиметилцистеин и его производные. К н у н я н ц И. Л., Л и н ь к о в а М. Г., И г н а т е н о к П. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим н., 1955, № 1, 54—61

Показано, что диметилакриловая к-та (**I**) и ее этиловый эфир (**II**) легко присоединяют SCl_2 и RSCl с образованием α-хлортио-β-хлоризовалериановой к-ты (**III**) или ее этилового эфира (**IV**) и α-алктио-β-хлоризовалериановой к-ты (**V**) ($R = CH_3$) или ее этилового эфира (**VI**) соответственно. $R = CH_3$ — (**VIa**), C_2H_5 — (**VIб**), $ClCH_2CH_2$ — (**VIв**), $CH_3CHClCH_2$ — (**VIг**) и $C_6H_5CH_2$ — (**VIд**). Последний получен при действии Cl_2 на смесь **II** с дибензилдисульфидом (**VII**) и при действии $C_6H_5CH_2MgCl$ на **IV** в эфире. Введение в реакционную среду перекисей порядка присоединения не изменяет. **VI** с жидким NH_3 превращаются в соответствующие этиловые эфиры α-алктио-β-аминоизовалериановой к-ты (**VIII**) $R = CH_3$ — (**VIIIa**), C_2H_5 — (**VIIIб**), $ClCH_2CH_2$ — (**VIIIв**), $CH_3CHClCH_2$ — (**VIIIг**) и $C_6H_5CH_2$ — (**VIIIд**). Ни в одном случае не наблюдалось р-ции аммонолиза с образованием амидов к-т. Омылением **VIII** разб. HCl (1 : 1) выделены аминокислоты (**IX**) $R = CH_3$ — (**IXa**), C_2H_5 — (**IXб**) и $C_6H_5CH_2$ — (**IXд**). Дебензоилированием **IXд** Na в жидком NH_3 получают натриевую соль изодиметилцистеина (**X**), которая с CH_3J дает **IXa**. При действии на **V** абс. спирта, насыщ. HCl, образуется **II**, а жидкого NH_3 — **I**. При нагревании **V** с $SOCl_2$ получается соответствующий хлорангидрид (**XI**), который со спиртом нормально образует **VIa**. KJ количественно превращает **IV** в дисульфид α-меркапто-β хлоризовалериановой к-ты (**XII**) (в подлиннике дисульфид α-хлормеркапто-β-хлоризовалериановой к-ты. *Прим. реф.*). 7,7 *г* CH_3SCl постепенно прибавляют к 9,3 *г* **II** и оставляют на 24 часа при ~20°, получают **VIa**, выход 70%, т. кип. 81—83°/1, 5 *мм*, n^{20}_D 1,491, d^{20}_4 1,118; **VIб**, выход 77%, т. кип. 123—125°/15 *мм*; **VIв**, выход 77%, т. кип. 135—140°/17 *мм*; **IVг**, выход 87%, т. кип. 120—121°/1 *мм*, n^{20}_D 1,500, d^{20}_4 1,180. 0,05 моля CH_3SCl постепенно вносят в р-р 0,05 моля **I** в 20 *мл* сухого CCl_4, оставляют при ~20° на 10—12 час. и упаривают в вакууме до начала кристаллизации, получают **V**, выход 50%, т. пл. 73—75° (из петр. эф.). В р-р 1 *г* Cl_2 в 10 *мл* CCl_4 вносят 3,6 *г* **VII**, 3,83 *г* **II**, 0,2 *г* перекиси бензоила и нагревают 2 часа на водяной бане, получают **VIд**, выход 50%, т. кип. 134—136°/0,2 *мм*. К 0,3 моля SCl_2 при —5° прибавляют порциями 0,1 моля **I** и оставляют при ~20° на 24 часа, получают **III**, выход 25%, т. пл. 70—71°. К 0,15 моля SCl_2 при —5° прибавляют 15—20 мин. 0,05 моля **II**, оставляют на 24 часа при ~20° и перегоняют, получают **IV**, выход 87%, т. кип. 95—98°/1—2 *мм*. К 5 *г* **IVa** в 250 *мл* эфира прибавляют порциями 100 *мл* подкисленного 5%-ного р-ра KJ, оставляют на 10—15 мин. и промывают р-ром

гипосульфита, получают **XII**, выход колич., т. кип. 173—175°/0,2 *мм*. 9 *г* **VIa** в 50 *мл* жидкого NH_3 выдерживают 24 часа при ~20°, испаряют, извлекают эфиром, промывают водой, сушат K_2CO_3 и пропускают сухой HCl, получают хлоргидрат **VIIIa**, выход 80%, т. пл. 118—120° (из абс. сп. + эф., до появления мути); Хлоргидрат **VIIIб**, выход 67%, т. пл. 70—71°; хлоргидрат **VIIIд**, выход 60,7%, т. пл. 167—168°; хлоргидрат **VIIIв**, выход 60,5%, т. пл. 115—116°; хлоргидрат **VIIIг**, выход 65,5%, т. пл. 147—148°. 7,2 *г* хлоргидрата **VIIIд** с 60 *мл* разб. HCl (1 : 1) кипятят 4 часа, фильтрат упаривают досуха, растворяют в 20 *мл* воды и доводят $NaHCO_3$ до pH 5, получают **IXд**, выход 86%, т. пл. 192—193° (разл.; из воды). **IXб**, выход 49%, т. пл. 202—203°. 2,5 *г* хлоргидрата **VIIIa** в 20 *мл* разб. HCl (1 : 1), кипятят 2 часа, упаривают досуха, растворяют в 7 *мл* воды и доводят $NaHCO_3$ до pH 5,6, получают **IXa**, выход 62,5%, т. пл. 210—212° (из воды). К 2 *г* **IXд** в 100 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,5 *г* Na, испаряют NH_3, растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют 100 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$, встряхивают 1 час, оставляют на 24 часа при ~20°, отфильтровывают, растворяют в 5 *мл* 10%-ной HCl, фильтрат насыщают H_2S, фильтруют и упаривают в вакууме досуха при ~20°, затем в вакуум-эксикаторе над NaOH, получают хлоргидрат **X**, гигроскопичен. 7,6 *г* **V** в 40 *мл* сухого CCl_4 нагревают с 11 *г* $SOCl_2$, получают **XI**, выход 60%, т. кип. 71—72°/3 *мм*, n_D^{20} 1,514, d_4^{20} 1,225. 5 *мл* абс. спирта прибавляют по каплям к 8,4 *г* **XI** и фракционируют, получают **VIa**, выход 67%. М. Л.

9949. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение 2. Ацилирование и алкилирование диметилцистеина. Кнунянц И. Л., Линькова М. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 62—70

При изучении ацилирования диметилцистеина (**I**) и его метилового эфира (**II**) $(CH_3CO)_2O$ или CH_3COCl установлено, что всегда образуется N-ацетилдиметилцистеин (**III**) или метиловый эфир **III** (**IV**). Отсутствие р-ции на SH-группу у **IV** можно объяснить образованием прочной внутримолекулярной водородной связи. Из **I** и $ClCH_2CH_2COCl$ (**V**), $C_6H_5CH_2COCl$ (**VI**) и C_6H_5COCl (**VII**) получены N-(β-хлорпропионил)-(**VIII**), N-фенацетил (**IX**) и N-бензоилдиметилцистеин (**X**), а из **II** и **V**, $BrCH_2CHBr—COCl$(**XI**), $CH_3CHBr—COBr$ (**XII**) — соответственно метиловый эфир **VIII** (**XIII**), метиловый эфир N-(α,β-дибромпропионил) (**XIV**) и метиловый эфир N-(α-бромпропионил)-диметилцистеина (**XV**). **III** с C_6H_5CHO (**XVI**) реагирует с образованием 2-фенил-N-ацетил-5,5-диметилтиазолидин-4-карбоновой к-ты (**XVII**). При действии **VII** на **I** в условиях р-ции Шоттен — Баумана, наряду с **X**, получается 4-изопропилиден-2-фенилоксазолон (**XVIII**). С NaOH **VIII** и **XIII** превращаются в 7,7-диметил-6-карбокси-5-*аза*-4-кето-1-тиациклогептан (**XIX**), который при расщеплении дает S-(β-карбоксиэтил)-диметилцистеин (**XX**). Последний получен также алкилированием **I** β-иодпропионовой к-той (**XXI**), что подтверждает строение **XIX**. При алкилировании **I** CH_3J, $C_6H_5CH_2Cl$ (**XXII**), $BrCH_2COOH$ в водн. среде при pH 8—9 получены S-метил-(**XXIII**), S-бензил-(**XXIV**) и S-метиленкарбоксидиметилцистеин (**XXV**), а с $CH_3CHBrCOOH$ (**XXVI**) с самопроизвольным отщеплением воды получен 1-*тиа*-2-метил-3-кето-4-*аза*-5-карбокси-6,6-диметилциклогексан (**XXVII**). Последний при омылении 15%-ной HCl дает хлоргидрат S-(α-карбоксиэтил)-диметилцистеина (**XXVIII**). При нагревании в вакууме или в р-ре спирта в присутствии пиридина **XXV** также циклизуется в *тиа*-циклогексан (**XXIX**). 1 *г* **III** смешивают с 1,1 *г* **XVI**, прибавляют к 2 *мл* диоксана, насыщ. сухим HCl, и оставляют на 24 часа. Получают **XVII**, выход 80%, т. пл. 172—175° (разл.; из сп.). К 0,02 моля **I** в 10 *мл* воды прибавляют 1,7 *г* $NaHCO_3$, а затем последовательно при 0° 0,02 моля **VII** и 1,7 *г* $NaHCO_3$. Получают **XVIII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 96—97° (из сп.). При подкислении из фильтрата получают **X**, выход 30%, т. пл. 138—140° (из бал.). 0,01 моля **I** и 2,86 *г* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в 8 *мл* воды охлаждают до —5°, прибавляют 0,01 моля **VI**, через 2 часа т-ру доводят до ≃20°, прибавляют 20 *мл* эфира, подкисляют 2 н. HCl и эфир упаривают до начала кристаллизации, получают **IX**, выход 34%, т. пл. 130—131°. К 0,02 моля **II** в 100 *мл* абс. эфира прибавляют эфирный р-р **V** (0,01 моля), оставляют на 24 часа и эфирные фильтраты упаривают, получают **XIII**, выход 68%, т. пл. 61—62°. К 0,001 моля **XIII** в 5 *мл* CH_3OH прибавляют 4 *мл* 0,5 н. $Ba(OH)_2$, оставляют на 24 часа при ≃20°, подкисляют 1 н. HCl, получают **XIX**, выход 0,15 *г*, т. пл. 266—270°. К 0,9 *г* **I** и 1 *г* $NaHCO_3$ в 10 *мл* воды при 0° прибавляют 0,8 *г* **V**, через 2 часа т-ру поднимают до ≃20° и фильтрат подкисляют 1 н. HCl, получают **VIII**, выход 50%, т. пл. 155—156° (из воды). 1 *г* **XIX** в 30 *мл* смеси равных объемов HCOOH, HCl и воды (1 : 1 : 1) кипятят 2 часа, фильтрат упаривают в вакууме досуха, растворяют в 10 *мл* абс. спирта и прибавляют 1 *мл* пиридина, получают **XX**, выход 0,4 *г*, т. пл. 181—182°. К 0,001 моля **I** в 5 *мл* воды прибавляют 1 н. NaOH до pH 8 и 0,001 моля CH_3J, встряхивают 30 мин. и подкисляют 1 н. HCl до pH 5,8—6, получают **XXIII**, выход почти колич., т. пл. 253—254° (из воды). К 0,002 моля **I** в 6 *мл* воды прибавляют 1 н. NaOH до pH 9 и 0,002 моля **XXII**, встряхивают 1 час при 40° и подкисляют 1 н. HCl до pH 5,8—6, получают **XXIV**, т. пл. 182—183° (из воды). К 0,001 моля **I** в 3 *мл* воды прибавляют 0,001 моля **XXI** и 3 *мл* 1 н. NaOH, через 1 час подкисляют 1 н. HCl, упаривают в вакууме и выделяют **XX**, как описано выше, выход 84,5%. К 0,002 моля **I** в 5 *мл* воды прибавляют 6,6 *мл* 1 н. NaOH и 0,3 *г* **XXVI**, через 4 часа подкисляют 1 н. HCl, упаривают в вакууме досуха, растворяют в абс. спирте, к фильтрату прибавляют 0,5 *мл* пиридина, оставляют на 12 час., спирт упаривают и прибавляют 5 *мл* воды, получают **XXVII**, т. пл. 188—189° (из воды). 0,1 *г* **XXVII** в 2 *мл* 15%-ной HCl кипятят 2 часа, упаривают в вакууме досуха, растворяют в абс. спирте и прибавляют 5-кратный объем эфира, получают **XXVIII**, т. пл. 172—174° (разл. в запаянном капилляре). К 0,02 моля **II** в 150 *мл* абс. эфира прибавляют 0,01 моля **XII** в эфире, оставляют на 12 час. при ≃20°, отфильтровывают и эфирные р-ры упаривают, получают **XIV**, выход 50%, т. пл. 71—72°. Из 0,005 моля **I** и 0,005 моля $BrCH_2COOH$ получают **XXV**, как описано для **XX**, выход 0,3 *г*, т. пл. 147° (разл.). 0,2 *г* **XXV** нагревают в вакууме при 100° 3 часа над P_2O_5, получают **XXIX**, т. пл. 172—173° (из воды). К 0,01 моля **II** в 250 *мл* абс. эфира прибавляют 0,005 моля **XI** в 10 *мл* абс. эфира и эфирный фильтрат упаривают, получают **XIV**, выход колич., т. пл. 101—102° (из воды). М. Л.

9950. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение 3. Ацилирование и алкилирование диметилцистеина. Кнунянц И. Л., Кильдишева О. В., Линькова М. Г., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 1, 71—77

При ацилировании диметилцистеина (**I**) и его метилового эфира (**II**) $CH_2=CHCOCl$ (**III**), $CHCl=CHCOCl$ (**IV**) и $CH_3OCH=CCl—COCl$ (**V**) получены соответственно N-(акрилоил)-диметилцистеин (**VI**), метиловый эфир **VI** (**VII**), метиловый эфир N-(β-хлоракрилоил)-(**VIII**) и метиловый эфир N-(β-метокси-α-хлоракрилоил)-диметилцистеина (**IX**). В спиртовой NaOH **VI** и **VII** внутримолекулярно присоединяют SH-группу к акрилоильному остатку с образованием известного 7,7-диметил-6-карбокси-5-*аза*-4-кето-1-тиациклогептана (**X**) (см. сообщение 2, реф. 9949), а **VIII** и **IX** с от-

щеплением HCl дают ненасыщ. соединения: метиловый эфир 7,7-диметил-6-карбокси-5-*аза*-4-кето-1-тиациклогептена-3 (**XI**) и 7,7-диметил-6-карбокси-5-*аза*-2-метокси-1-тиациклогептен-3 (**XII**). Если циклизацию **IX** с NaOH проводят в C_2H_5OH, происходит обмен метоксигруппы с образованием соответствующего этоксипроизводного (**XIII**). Внутримолекулярное присоединение SH-группы **VIII** с образованием метилового эфира 7,7-диметил-6-карбокси-5-*аза*-4-кето-2-хлор-1-тиациклогептана (**XIV**) проходит с ограниченным выходом даже в присутствии перекиси бензола (**XV**). Из **X** и **XIII** с CH_2N_2 получены метиловые эфиры (**XVI**) и (**XVII**). Осуществлено присоединение SH-группы **I** к $CH_2=CHCOOH$, $CH_2=CHCN$ и $CH{\equiv}C-COOH$ с образованием S-(β-карбоксиэтил)- (**XVIII**), S-(β-цианэтил)- (**XIX**) и S-(β-карбоксивинил)-диметилцистеина (**XX**). С избытком $CH_2=CHCN$ **I** дает N,S-[ди-(β-цианэтил)]-диметилцистеин (**XXI**), который при омылении образует N,S-[ди-(β-карбоксиэтил)]-диметилцистеин (**XXII**). К 0,003 моля **I** в 10 *мл* воды прибавляют 1,2 *г* $NaHCO_3$ и при 0° порциями 0,009 моля **III**, через 2 часа т-ру поднимают до ≃20° и фильтрат подкисляют 1 н. HCl, получают **VI**, т. пл. 143—144° (из воды). К 0,02 моля **II** в 150 *мл* абс. эфира прибавляют 0,01 моля **III** в 50 *мл* абс. эфира, оставляют на 12 час. при ≃20° и эфирный фильтрат упаривают, получают **VII**, выход 1,7 *г*, т. пл. 70—72°. 0,2 *г* **VII** в 5 *мл* 0,5 н. спиртового NaOH оставляют на 2 часа, упаривают в вакууме, растворяют в 5 *мл* воды и подкисляют 1 н. HCl, получают **X**, выход 0,12 *г*, т. пл. 276—277° (разл.). **X** растворяют в спирте и прибавляют CH_2N_2 в эфире, получают **XVI**, т. пл. 230—240° (разл.). К 0,02 моля **II** в 150 *мл* абс. эфира прибавляют 0,01 моля **IV** в 50 *мл* абс. эфира, оставляют на 2—3 часа при ≃20°, фильтрат промывают 1 н. HCl, водой, быстро сушат $MgSO_4$, фильтрат оставляют до следующего дня и отфильтровывают, получают **XIV** в небольшом кол-ве, т. пл. 226—227°. Из эфира после упаривания получают **VIII**, т. пл. 77—78°. К 1 *г* **VIII** в 100 *мл* эфира прибавляют 0,2 *г* **XV** и оставляют на 24 часа при ≃20°, получают **XIV**, выход 0,05 *г*. К 0,125 *г* **VIII** в 100 *мл* абс. эфира прибавляют эквивалентное кол-во 1 н. NaOH в CH_3OH, перемешивают 2 часа, упаривают в вакууме, получают **XI**, выход 0,17 *г*, т. пл. 155—160°. К 0,002 моля **I** и 0,002 моля $CH_2=CHCOOH$ в 4 *мл* воды прибавляют 10%-ный р-р NH_4OH до pH 7, нагревают 1,5 часа при 100°, охлаждают, подкисляют и упаривают в вакууме досуха, растворяют в абс. спирте и прибавляют 0,3 *мл* пиридина, получают **XVIII**, выход 0,07 *г*, т. пл. 177—179°. К 0,12 *г* NaOH в 5 *мл* воды прибавляют 0,003 моля **I** и постепенно (1 час) 0,2 *г* CH_2CHCN при 25—26°, подкисляют 80%-ной CH_3COOH и разбавляют в два раза спиртом. Получают **XIX**, выход 0,5 *г*, т. пл. 181—182° (из 50%-ного сп.). К 0,16 *г* NaOH в 6 *мл* воды прибавляют 0,004 моля **I** и 0,008 моля CH_2-CHCN, через 30 мин. подкисляют 80%-ной CH_3COOH и разбавляют в 5 раз спиртом, получают **XXI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 149—150°. 0,5 *г* **XXI** в 10 *мл* 15%-ной HCl кипятят 5 час., упаривают в вакууме, растворяют в абс. спирте, фильтруют и прибавляют 0,5 *мл* пиридина, получают **XXII**, выход колич., т. пл. 187—188°. 0,003 моля **I** и 0,003 моля $CH{\equiv}CCOOH$ в 7 *мл* 1 н. NaOH оставляют на 3—4 часа при ≃20°, подкисляют 1 н. HCl, упаривают досуха, растворяют в абс. спирте, фильтруют, прибавляют 0,5 *мл* пиридина и оставляют на 12 час. при ≃20°, получают **XX**, выход 0,2 *г*, т. пл. 153—154°. 17 *г* **II** в 250 *мл* абс. эфира смешивают с 8 *г* **V** в 100 *мл* абс. эфира, оставляют на 12 час. при ≃20° и эфирный фильтрат упаривают, получают **IX**, выход 86%, т. пл. 64—66° (из эф.). 0,01 моля **IX** в 12 *мл* 2 н. спиртового NaOH оставляют на 12 час. при ≃20°, прибавляют 20 *мл* абс. эфира, отфильтровывают, растворяют в миним. кол-ве воды и подкисляют 2 н. HCl, получают **XIII**, выход 40,5%, т. пл. 187—188° (из сп.). 0,005 моля **IX** в 7 *мл* 2 н. NaOH в CH_3OH оставляют на 12 час. при ≃20° и выделяют, как описано для **XIII**. Получают **XII**, выход 60,5%, т. пл. 216—219° (из 50%-ного сп.). К 0,5 *г* **XIII** в 1 *мл* CH_3OH прибавляют CH_2N_2 в эфире. Получают **XVII**, выход 58%, т. пл. 86—88° (из эф.). М. Л.

9951. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение 4. α,β-Дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты. Кильдишева О. В., Растейкене Л. П., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 260—270

Наиболее удобным способом приготовления 4-галоидметилен-2-бензил-(или 2-фенил)-оксазолонов является ангидратизация β-галоидо-α-ациламиноакриловых к-т или их производных. Исходные α-ациламиноакриловые к-ты (**I**) получались нагреванием NH_2COR с $CH_3CO-COOH$ (**II**) (в C_6H_6). $CH_2=C(NHCOR)$-COOH, R=CH_3 (**Iа**), C_6H_5 (**Iб**), $C_6H_5CH_2$ (**Iв**), $C_6H_5CH_2O$ (**Iг**). Последние легко присоединяют как Cl_2, так и Br_2 с образованием α,β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых к-т (**III**); $I \xrightarrow{X_2} CH_2X-$ $-CX(NHCOR)COOH$ (**III**), R = C_6H_5, X = Cl (**IIIа**), X = Br (**IIIб**); R = $C_6H_5CH_2$, X = Cl (**IIIв**), X = Br (**IIIг**); R = $C_6H_5CH_2O$, X = Br (**IIIд**). Дигалоидокислоты оказались соединениями, чрезвычайно реакционноспособными. После кратковременного гидролиза **IIIб** и **IIIг** 2,4-динитрофенилгидразон (**IV**) осаждает гидразоны ранее неизвестных β-бензокси-(**V**) и β-фенацетилоксипировиноградной к-т (**VI**), а более длительный гидролиз приводит к оксипировиноградной к-те, выделенной также в виде 2,4-динитрофенилгидразона (**VII**). При нагревании **IIIв** и **IIIг** с $(CH_3CO)_2O$ (**VIII**) с выделением HCl или HBr получаются 4-хлорметилен-(**IX**) и 4-бромметилен-2-бензилоксазолон (**X**). В отличие от фенацетильных производных, **IIIа** и **IIIб** в тех же условиях превращаются с хорошим выходом в 4-хлорметил- (**XI**) и 4-бромметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолон (**XII**). 0,4 моля **II**, 0,2 моля CH_3CONH_2 в 300 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа в приборе Дина и Старка, отфильтровывают и извлекают ацетоном, получают **Iа**, выход 53%, т. пл. 198—199°. 0,46 моля **II**, 0,2 моля $C_6H_5-CONH_2$ в 600 *мл* C_6H_6 кипятят 14 час., фильтрат экстрагируют 10%-ным р-ром соды, подкисляют 30%-ной H_2SO_4, отфильтровывают, сухой осадок растворяют в 3-кратном кол-ве этилацетата, фильтрат экстрагируют 10%-ным р-ром соды, подкисляют при 10° 30%-ной H_2SO_4, получают **Iб**, выход 30%, т. пл. 158—160° (из водн. сп.). 0,4 моля **II**, 0,2 моля $C_6H_5CH_2CONH_2$ в 300 *мл* C_6H_6 кипятят 6 час., отфильтровывают, промывают эфиром, лед. CH_3COOH и вновь эфиром, получают **Iв**, выход 50—60%, т. пл. 189—190° (многократно из водн. сп.). 0,2 моля **II**, 0,1 моля бензилуретана в 300 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа, экстрагируют насыщ. р-ром $NaHCO_3$, фильтрат экстрагируют 50 *мл* эфира и подкисляют конц. HCl, получают **Iг**, выход 43%, т. пл. 100—101° (из бзл.). К 0,05 моля **Iб** при охлаждении льдом прибавляют 7,1 *г* Cl_2 в 71 *мл* CCl_4 и через час отфильтровывают, получают **IIIа**, выход 98%, т. пл. 128—130° (разл.; из абс. эф.). 0,06 моля **Iб** прибавляют к 0,06 моля Br_2 в 96 *мл* $CHCl_3$, получают **IIIг**, выход 93%, т. пл. 139—140° (разл.; из абс. эф.). 0,05 моля **I** при встряхивании прибавляют к 5,5 *г* Cl_2 в 55 *г* CCl_4 и оставляют на 12 час. при ~20°, получают **IIIв**, выход 93%, т. пл. 105—107° (из абс. эф.). 0,1 моля **Iв** прибавляют к 0,1 моля Br_2 в 160 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 12 час. при ~20°, добавляют 20 *мл* абс. эфира, нагревают до растворения и фильтрат оставляют в рефрижераторе на 2—3 часа,

получают **IIIг**, выход 73%, т. пл. 128—130° (разл.). 0,04 моля **Iг** прибавляют к 0,04 моля Br_2 в 65 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 20 мин. в рефрижераторе, получают **IIIд**, выход 96%, т. пл. 108—112° (разл.). 0,018 моля **IIIб** растворяют при 55° в 100 *мл* воды, охлаждают и к фильтрату прибавляют 800 *мл* 0,5%-ного р-ра **IV** в 2 н. HCl, получают **V**, выход 96,5%, т. пл. 168—173° (из сп.). 0,01 моля **IIIг** растворяют при нагревании в 40 *мл* воды (1—2 мин.), охлаждают и к фильтрату прибавляют 400 *мл* 0,5%-ного р-ра **IV** в 2 н. HCl, получают **VI**, выход 95,8%, т. пл. 169—171° (из сп.). 0,01 моля **IIIг** растворяют в 40 *мл* воды при 70—80° (1—2 мин.), охлаждают, фильтрат оставляют при $\sim$20° на 2 дня, упаривают до начала кристаллизации, фильтрат упаривают досуха, растворяют в 150 *мл* воды и из фильтрата выделяют **VII**, как описано выше, выход 32%, т. пл. 160—161° (из этилацетата). 0,05 моля **Iв** прибавляют к 3,55 *г* Cl_2 в 50 *мл* CCl_4, встряхивают 30 мин., оставляют на 12 час. при $\sim$20°, прибавляют 50 *мл* **VIII**, отгоняют CCl_4 при 40—55°/50 *мм*, затем **VIII** при 40—50°/4 *мм* до начала кристаллизации, прибавляют абс. спирт и отфильтровывают, получают **IX**, выход 58%, т. пл. 114—115° (разл.; из абс. сп.). 0,05 моля **Iв** бромируют, как описано для **IIIг**, прибавляют 50 *мл* **VIII** и выделяют, как описано для **IX**, получают **X**, выход 52%, т. пл. 112—114° (из абс. эф. или хлф.+ + сп. до появления мути). 0,05 моля **Iб** прибавляют к 8 *г* Br_2 в 80 *мл* $CHCl_3$, через 30 мин. добавляют 50 *мл* **VIII**, нагревают в вакууме при 50—60° и выделяют, как описано для **IX**, получают **XII**, выход 70%, т. пл. 137—138° (из абс. сп.). 0,05 моля **Iб** в 70 *мл* CCl_4 с 7 *г* Cl_2 встряхивают 30 мин. при 20—25°, прибавляют 50 *мл* **VIII**, нагревают в вакууме при 60—65° и выделяют, как описано для **IX**, получают **XI**, выход 68%, т. пл. 110° (разл.; из абс. сп.). М. Л.

9952. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение 5. **β-Галоидо-α-окси-α-ациламинопропионовые кислоты и их производные. Кильдишева О. В., Линькова М. Г., Кнунянц И. Л.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 2, 271—281

Дальнейшее исследование свойств α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых к-т (см. сообщение 4, реф. 9951) $CH_2XCX(NHCOR)COOH$ (**I**), $R=C_6H_5$, X=Cl (**Iа**); X=Br (**Iб**); $R=CH_2C_6H_5$, X=Cl (**Iв**), X=Br (**Iг**) показало, что при действии водн. р-ра $NaHCO_3$ (1 моль) получаются β-галоидо-α-окси-(**II**), а при действии спиртов β-галоидо-α-алкокси-α-ациламинопропионовые к-ты (**III**). $CH_2X-C(OR')(NHCOR)-COOH$, $R=C_6H_5$, R'=H, X=Cl (**IIа**); X=Br (**IIб**); $R=CH_2C_6H_5$, R'=H, X=Cl (**IIв**); X=Br (**IIг**); $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$, X=Cl (**IIIа**); $R'=C_2H_5$ (**IIIб**); X=Br, $R'=C_2H_5$ (**IIIв**); $R=CH_2C_6H_5$, X=Br, $R'=C_2H_5$ (**IIIг**), $R'=CH_3$ (**IIIд**). С теоретич. кол-вом CH_2N_2 **IIв** с ограниченным выходом образует метиловый эфир (**IV**), в то время, как **IIIа** и **IIIг** количественно превращаются в соответствующие эфиры (**V**) и (**VI**). Нагревание **IIа** и **IIб** с $(CH_3CO)_2O$ (**VII**) приводит к 4-хлорметил- (**VIII**) и 4-бромметил-4-ацетокси-2-фенилоксазолону (**IX**). В тех же условиях **IIг** и **IIIг** с **VII** образуют 4-бромметилен-2-бензилоксазолон (**X**). С PCl_5 **Iа** дает 4-хлорметил-4-хлор-2-фенилоксазолон (**XI**), который при нагревании с **VII** не обменивает Cl на ацетоксигруппу и не образует оксазолона **VIII**. При продолжительном взаимодействии с водой или при действии CH_3OH на **XI** образуются соответственно **IIа** и **V**. Гидролиз **VIII** и **IX** к-тами приводит к бензоилоксипировиноградной к-те. Гидролиз **VIII** 2 н. NaOH в CH_3OH дает β-хлор-α,α-(дибензоиламино)-пропионовую к-ту (**XII**), которая с **VII** легко превращается в 4-хлорметилен-2-фенилоксазолон (**XIII**). При нагревании с CH_3OH в присутствии K_2CO_3 **VIII** образует **V**, а при действии HCl в CH_3OH **V** и **IIIа**. С 90%-ной CH_3COOH **VIII** дает **IIа**. Метиловый эфир **Iб** (**XIV**) получают присоединением Br_2 к эфиру α-бензоиламиноакриловой к-ты (**XV**). К 0,01 моля **Iа** при перемешивании прибавляют 0,01 моля $NaHCO_3$ в 9 *мл* воды и через 10 мин. отфильтровывают, получают **IIа**, выход 69%, т. пл. 120—121° (с небольш. разл.; из дихлорэтана с большими потерями). 0,01 моля **Iа** смешивают с 3,5 *мл* абс. CH_3OH, получают **IIIа**, выход 78%, т. пл. 159—160° (разл.; из CH_3OH). 0,01 моля **Iа** растворяют в 1 *мл* абс. спирта и через 2 часа при 0°+ 4° отфильтровывают, получают **IIIб**, выход 50%, т. пл. 117—118° (разл.; из абс. эф.). К 0,032 моля **Iб** при перемешивании прибавляют 0,032 моля $NaHCO_3$ в 29 *мл* воды и через 2—4 мин. отфильтровывают, получают **IIб**, выход 94%, т. пл. 105—106°. 0,01 моля **Iв** смешивают с насыщ. р-ром $NaHCO_3$ (2 моля), подкисляют 25%-ной H_2SO_4, получают **IIв**, выход 70%, т. пл. 106—106.5° (из этилацетата). К 0,01 моля **Iг** прибавляют 0,01 моля $NaHCO_3$ в 8 *мл* воды и через 3—5 мин. отфильтровывают, получают **IIг**, выход 93%, т. пл. 103—104° (разл.). 0,01 моля **Iг** при охлаждении ледяной водой смешивают с 10 *мл* абс. спирта, упаривают в вакууме при —20°, растворяют в насыщ. р-ре $NaHCO_3$ и подкисляют конц. HCl, получают **IIIг**, выход 70%, т. пл. 126° (переосаждением из $NaHCO_3$). **IIIд** получают как **IIIг**, т. пл. 125—126° (разл.; из CH_3OH). 2,5 *г* **IIв** в 10 *мл* абс. эфира смешивают с рассчитанным кол-вом CH_2N_2 в эфире, быстро фильтруют и упаривают до начала кристаллизации, получают смесь **IV** и $C_6H_5CH_2CONH_2$, разделяют дробной кристаллизацией из эфира-этилацетата (3 : 1), т. пл. **IV** 101—103°. К 0,001 моля **IIIа** в 5 *мл* абс. эфира прибавляют р-р CH_2N_2 в эфире и небольшое кол-во CH_3OH и частично упаривают, получают **V**, выход почти колич., т. пл. 105—106° (из абс. эф.). К 1,9 *г* **XV** в 5 *мл* абс. $CHCl_3$ прибавляют (порциями по 5 *мл*) 16 *мл* 10%-ного р-ра Br_2 в $CHCl_3$, упаривают в вакууме без доступа влаги; получают **XIV**, выход колич., т. пл. 90—91° (из абс. эф.). 0,001 моля **XIV** смешивают с 1 *мл* спирта, получают метиловый эфир **IIIв**, выход 70%, т. пл. 104—106°. 0,5 *г* **IIIг** в 2 *мл* абс. эфира обрабатывают эфир. р-ром CH_2N_2, фильтрат оставляют в рефрижераторе на 10—15 мин. и отфильтровывают, получают **VI**, выход 0,3 *г*, т. пл. 97—98°. 0,01 моля **IIа** в 5 *мл* **VII** нагревают 10 мин. при 70—80° и упаривают при 10 *мм*, получают **VIII**, выход 50%, т. пл. 107—108° (из абс. сп.). 0,01 моля **IIб** в 5 *мл* **VII** нагревают 5 мин. при 70—80°, выливают в ледяную воду и промывают $NaHCO_3$, получают **IX**, выход 41%, т. пл. 134—135° (из абс. сп.). 0,01 моля **IIIг** в 20 *мл* **VII** нагревают 30 мин. при 60—70°, упаривают в вакууме до начала кристаллизации, взмучивают с абс. эфиром и отфильтровывают, получают **X**, выход 56%, т. пл. 109—111° (разл.). 0,01 моля **Iа** в 20 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 2 часа с 0,01 моля PCl_5, упаривают в вакууме досуха, растворяют в небольшом кол-ве C_6H_6, добавляют петр. эфир, смолистый осадок отделяют и р-р упаривают в вакууме, получают **XI**, выход 1,8 *г*, т. пл. 70—74°. 0,002 моля **VIII** нагревают при 80° с насыщ. р-ром $NaHCO_3$, охлаждают, фильтрат подкисляют 25%-ной H_2SO_4, получают **XII**, выход 0,15 *г*, т. пл. 140—141° (из дихлорэтана). М. Л.

9953. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение 6. β-Галоидо-α-ациламиноакриловые кислоты и их производные. Кильдишева О. В., Линькова М. Г., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР, 1955, № 2, 282—288

Исследование свойств α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых к-т (**I**), $CH_2X-CX(NHCOR)COOH$ (**I**) $R=C_6H_5$, X=Cl (**Iа**); X=Br (**Iб**); $R=C_6H_5CH_2$, X=Cl (**Iв**); X=Br (**Iг**); $R=C_6H_5CH_2O$, X=Br (**Iд**) показало, что они при нагревании в безводн. р-рителях отщепляют галоидоводород с образованием устойчивых

β-галоидо-α-ациламиноакриловых к-т (**II**), $CHX{=}C(NHCOR)COOH$ (**II**) $R{=}C_6H_5$, $X{=}Cl$ (**IIа**); $X{=}Br$ (**IIб**); $R{=}C_6H_5CH_2$, $X{=}Cl$ (**IIв**); $X{=}Br$ (**IIг**); $R{=}C_6H_5CH_2O$, $X{=}Br$ (**IIд**). Полученные к-ты в присутствии ангидридов карбоновых к-т с пиридином или пиридиновыми основаниями дают интенсивные окраски, что позволяет использовать их в качестве чувствительных реагентов на ангидридную связь. **IIа** и **IIг** с CH_2N_2 дают соответствующие эфиры (**III**) и (**IV**). При действии $(CH_3CO)_2O$ (**V**) на **IIа** и **IIб** образуются 4-хлорметилен- (**VI**) и 4-бромметилен-2-фенилоксазолоны (**VII**), а на **IIа** и **IIг** — 4-хлорметилен- (**VIII**) и 4-бромметилен-2-бензилоксазолоны (**IX**) соответственно. **VIII** и **IX** с 0,5 н. NaOH гидролизуются в исходные кислоты **IIв** и **IIг**. С **V** или PCl_5 **IIд** дает внутренний ангидрид α-карбоксиамино-β-бромакриловой к-ты (**X**). Синтезированные ненасыщ. ациламиноакриловые к-ты и их производные являются несравненно более устойчивыми соединениями, чем аналогичные насыщ. производные. 2,6 *г* **Iа** в 200 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 40—50 мин. и охлаждают, получают **IIа**, выход 50%, т. пл. 160—161° (разл.; из абс. сп.). К 0,01 моля **IIа** в 25 *мл* абс. эфира прибавляют р-р CH_2N_2 в эфире, фильтрат упаривают до начала кристаллизации, получают **III**, выход 62,5%, т. пл. 93—94° (из петр. эф. или 50%-ного сп.). 0,03 моля **Iб** в 500 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 2 часа без доступа влаги с отгонкой C_6H_6, охлаждают, экстрагируют насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и подкисляют конц. HCl, получают **IIб**, выход 22%, т. пл. 155—156° (разл.; из сп.). 0,01 моля **Iв** в 200 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час и охлаждают, получают **IIв**, выход 50%, т. пл. 180—182° (разл.; из сп.). 0,1 моля фенацетиламиноакриловой к-ты смешивают с 160 *мл* $CHCl_3$, содержащего 0,1 моля Br_2. На следующий день добавляют 200 *мл* абс. C_6H_6, кипятят 3 часа с отгонкой $CHCl_3$, C_6H_6 и HBr, экстрагируют насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и подкисляют конц. HCl, получают **IIг**, выход 72%, т. пл. 174—175° (разл.; из абс. сп.). 0,05 моля карбобензилоксиаминоакриловой к-ты обрабатывают 0,05 моля Br_2 в 80 *мл* $CHCl_3$, через 1 час упаривают до 1/2 объема, добавляют 300 *мл* абс. C_6H_6, кипятят 4 часа и выделяют, как описано для **IIг**, **IIд**, выход 60%, т. пл. 163—164° (разл.; из водн. сп.). 0,02 моля **IIг** в эфире обрабатывают CH_2N_2, быстро фильтруют и оставляют на 10—15 мин., получают **IV**, выход 65%, т. пл. 100—101° (из абс. эф.). 0,001 моля **IIв** в 2 *мл* **V** нагревают 15 мин. при 80°, выливают в ледяную воду, промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, получают **VIII**, выход 60%, т. пл. 114—115° (разл.; из эф.). 0,01 моля **IIг** в 10 *мл* **V** нагревают 20 мин. при 50—60°, упаривают в вакууме при 7 *мм* и извлекают эфиром, **IX**, т. пл. 110—112°. 0,005 моля **IIа** в 10 *мл* **V** нагревают 15 мин. при 100° и упаривают в вакууме до начала кристаллизации, получают **VI**, выход 80%, т. пл. 135—137° (из **V**). 0,002 моля **IIб** в 2 *мл* **V** нагревают 5 мин. при 90—100°, выливают в 10-кратный объем ледяной воды, получают **VII**, выход 53%, т. пл. 137°; затем вновь затвердевает и плавится при 189—192° (разл.; из сп. с $CHCl_3$). 0,01 моля **IIд** тщательно перемешивают с 0,01 моля PCl_5, через 5—10 мин. разбавляют абс. эфиром и отфильтровывают, **X**, выход почти колич., т. пл. 205—206° (разл. в запаянном капилляре; из сп. при нагревании не выше 55°). М. Л.

9954. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение 7. Превращения α,β -дигалоидо-α-ациламинопропионовых кислот. Ацилоксипировиноградные кислоты. Кильдишева О. В., Линькова М. Г., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 3, 452—461

Дальнейшее исследование (см. реф. 9952) свойств α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовых к-т (**Iа, б**), показало, что при действии водн. р-ра $NaHCO_3$ они превращаются соответственно в β-бром-α-окси-α-ациламинопропионовые к-ты (**IIа, б**) и далее гидраты ацилоксипировиноградных к-т (**IIIа, б**)

$$CH_2BrC(Br)(NHCOR)COOH\ I \rightarrow CH_2BrC(OH)(NHCOR)COOH\ II \rightarrow$$
$$\rightarrow RCOOCH_2C(OH)_2COOH\ III:\ а\ R{=}C_6H_5,\ б\ R{=}CH_2C_6H_5$$

Из **Iа** при этом выделена также β-бром-*бис*-(бензоиламино)-пропионовая к-та (**IV**) и β-бензоилокси-α-окси-α-бензоиламинопропионовая к-та (**V**), которая дает 2,4-динитрофенилгидразон **IIIа** (**VI**). Превращение **I** в **III** происходит через промежуточные соединения — оксазолины. Так метиловый эфир β-хлор-α-метокси-α-бензоиламинопропионовой к-ты (**VII**) с $NaOCH_3$ образует метиловый эфир 2-фенил-4-метоксиоксазолинкарбоновой-4 к-ты (**VIII**), а с 2 молями NaOH — Na-соль 2-фенил-4-метоксиоксазолинкарбоновой-4 к-ты (**IX**). Последняя с 1 *экв* H_2SO_4 дает Na-соль **IIIа**. Аналогичные превращения имеют место при конденсации **Iа**, и **IIб** с диметилцистеином (**X**). При этом соответственно получены 5,5-диметил-2-бензоил (**XI**) и 5,5-диметил-2-фенацетилоксиметилентиазолидиндикарбоновые-2,4 к-ты (**XII**), идентичные к-там, полученным при непосредственной конденсации **X** с **IIIа** и **IIIб**. С избытком CH_2N_2 **XII** образует диметиловый эфир 5,5-диметил-2-фенацетилоксиметилен-3-метилтиазолидиндикарбоновой-2,4 к-ты (**XIII**). При расщеплении **XI** спирт. р-ром $HgCl_2$ выделен **VI**. Для доказательства строения **IIIа** и **IIIб** было предпринято восстановление **VI** и 2,4-динитрофенилгидразона **IIIб** (**XIV**) по методу Спринсона и Чаргафа (J. Biol. Chem., 1946, **164**, 417) амальгамой Al. В результате был получен, как основной продукт, аланин и небольшие кол-ва серина и O-ацилсерина (обнаружены при помощи распределительной хроматографии). При восстановлении 2,4-динитрофенилгидразона оксипировиноградной к-ты (**XV**), как основной продукт, выделен серин, но обнаружено также присутствие и аланина. Только серин был получен при восстановлении O-бензоилсерина. Таким образом было установлено восстановление окси- и ацилоксиметильных групп в гидразонах **VI**, **XIV** и **XV** до CH_3-группы, что является следствием наличия в α-положении гидразогруппы. 0,0125 моля **Iб** обрабатывают 0,025 моля $NaHCO_3$ в 20 *мл* воды, подкисляют конц. HCl до pH 1,5 и отфильтровывают **IIб**, выход 24%, т. пл. 105—106°. Фильтрат упаривают в вакууме досуха и экстрагируют эфиром, получают **IIIб**, выход 17%, т. пл. 57—58° (из хлф.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 168—170° (из сп.). 0,022 моля **Iа** обрабатывают 0,037 моля $NaHCO_3$ в 30 *мл* воды и отфильтровывают **IIа**, выход 44,2%, т. пл. 92—93°. Фильтрат оставляют в рефрижераторе на 24 часа, отфильтровывают (фильтрат А) и осадок разлагают 25%-ной H_2SO_4, получают **IIIа**, выход 17,6%, т. пл. 68—70° (из хлф.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 168—173°. Фильтрат А упаривают в вакууме досуха, обрабатывают 25%-ной H_2SO_4 и извлекают эфиром. После дробной кристаллизации из воды Na-солей получают 0,2 *г* **IIIа**, **IV** с т. пл. 124° и, вероятно, **V** с двойной т. пл. 90° и 114°. 0,002 моля **VII** в 5 *мл* абс. CH_3OH смешивают с 0,002 моля $NaOCH_3$, оставляют на 2 часа при ≃ 20°, упаривают в вакууме досуха и извлекают абс. эфиром **VIII**, т. пл. 56°, в абс. эфире образует хлоргидрат, т. пл. 110°. К 0,001 моля **VII** в 2 *мл* CH_3OH прибавляют 0,002 моля NaOH в 1 *мл* CH_3OH, оставляют на 2 часа при ≃ 20° и фильтрат упаривают наполовину, получают **IX**, выход 0,15 *г*. К 0,002 моля **X**, 0,002 моля $NaHCO_3$ в 5 *мл* воды прибавляют 0,002 моля **IIб**, оставляют на 12 час. при ≃ 20° (pH 4) и отфильтровывают моно-Na-соль **XII**, т. пл. 187—190° (разл.). Маточный р-р и отдельно Na-соль подкисляют 1 н. H_2SO_4, получают **XII**, общий выход

80%, т. пл. 167—168° (разл.; из ацетона + вода 1 : 1). Аналогично из **Iб** с 2 молями $NaHCO_3$ получают **XII**, которая с Cu_2N_2 образует **XIII**, т. пл. 101—102° (из эф.). К 0,012 моля **X** в 20 *мл* воды прибавляют 0,012 моля **Ia**, оставляют на 12 час. при ≃ 20° (рН 2) и отфильтровывают **XI**, выход 80,6%, т. пл. 165—166° (разл., из ацетона + вода). 0,01 моля **VI** в 100 *мл* 80%-ного спирта обрабатывают активированным Al (приготовляют из 10 *г* по способу Адкинса с $HgCl_2$). Оставляют на 12 час. при ≃ 20° при перемешивании, фильтруют, тщательно промывают 300 *мл* горячей воды, фильтрат обесцвечивают животным углем, упаривают в вакууме досуха, растворяют в миним. кол-ве воды и осаждают спиртом, получают аланин, выход 28%, т. пл. 290—292° (разл.). Маточный р-р упаривают досуха при ≃ 20° и анализируют при помощи распределительного хроматографирования на бумаге. М. М.

9955. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение 8. Алкилирование и ацилирование цистеина и диметилцистеина производными α-ациламино-β-галоидопропионовых кислот. Кнунянц И. Л., Шокина В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 3, 462—471

Исследовались р-ции ацилирования и алкилирования цистеина (**I**) и диметилцистеина (**II**) α-ациламино-β-галоидпропионовыми к-тами $CH_2X—CH(NHCOR)—COOH$ (**III**), $R=C_6H_5$, X=Br (**IIIa**), $R=C_6H_5$, X=Cl (**IIIб**), $R=—CH_2C_6H_5$, X=Br (**IIIв**), $R=CH_2C_6H_5$, X=Cl (**IIIг**), которые получались присоединением HBr или HCl к α-бензоиламино- (**IV**) и α-фенацетиламиноакриловым к-там (**V**). С CH_2N_2 **IIIв** дает эфир (**VI**). Нагревание **IIIв** с разб. HBr приводит к серину (**VII**), что является наиболее удобным методом получения **VII**. **IIIa** в этих же условиях образует О-бензоилсерин (**VIII**) и лишь нагревание с 20%-ной HCl приводит к **VII**. С водн. р-ром NaOH **IIIв** образует **V** и О-фенацетилсерин с т. пл. 153°, который получается, вероятно, путем гидролиза промежуточного оксазолина. При действии $(CH_3CO)_2O$ (**IX**) или PCl_5, $SOCl_2$ на **IIIв** получен 4-метил-2-бензилиденпсевдооксазолон (**X**). При взаимодействии **IIIв** с **I**, с последующим омылением, выделен лантионин (**XI**), однако при действии **II** вместо S-алкилирования происходит р-ция переацилирования с образованием **VII**, N-фенацетилдиметилцистеина (**XII**) и 2-бензил-5,5-диметилтиазолидинкарбоновой-4 к-ты (**XIII**). Ангидрид фенацетуровой к-ты (**XIV**) в условиях р-ции Шоттена — Баумана ацилирует **II** с образованием N-фенацетурилдиметилцистеина (**XV**), который с $CH_2Cl=COOH$ дает S-карбоксиметил-N-фенацетурилдиметилцистеин (**XVI**). Ацилирование **II** 2-фенил-4-бензоиламино- (**XVII**) и 2-бензил-4-фенацетиламино-4-метил-5-оксазолоном (**XVIII**) привело соответственно к N-[(α,α-ди-(бензоиламино)]- (**XIX**) и N-[(α,α-ди-(фенацетиламино)]-пропионилдиметилцистеину (**XX**). Однако N-(α-ациламино)-акрилоилдиметилцистеин не был получен, так как не удалось отщепить ни бензамид от **XIX**, ни амид фенилуксусной к-ты от **XX**. α,α-Дибензоиламинопропионовая к-та (**XXI**) с $SOCl_2$ дает хлоргидрат **XVII**. Метиловый эфир **XXI** получен при расщеплении **XVII** CH_3OH в присутствии HCl, т. пл. 167—168°. **XVIII** получен из α,α-дифенацетиламинопропионовой к-ты (**XXII**) и **IX**. 0,1 моля **V** вносят в 70 *мл* лед. CH_3COOH (**XXIII**), содержащей 18 *г* HBr, оставляют на 24 часа при ≃20°, выливают в 200 *мл* ледяной воды, получают **IIIв**, выход 90%, т. пл. 163° (из этилацетата). 6,5 *г* **IIIв** обрабатывают эфир. р-ром CH_2N_2, получают **VI**, выход 74,7%, т. пл. 87—89° (из воды). 50 *г* **IIIв** в 300 *мл* воды, содержащей 1 *мл* 40%-ной HBr, нагревают до растворения, кипятят 3 часа, охлаждают, фильтрат экстрагируют эфиром, водн. р-р упаривают в вакууме досуха, растворяют в 60 *мл* 80%-ного спирта, прибавляют избыток конц. NH_4OH и оставляют на 24 часа при 0°, получают **VII**, выход 78,5%, т. пл. 230° (разл., из воды). 0,8 *г* **IIIв** и 6 *мл* **IX** нагревают до растворения, упаривают в вакууме, из остатка экстрагируют абс. эфиром, получают **X**, т. пл. 129—131° (из CH_3OH). К 0,001 моля **I** в 2 *мл* NaOH (0,002 моля) прибавляют 0,001 моля **IIIв**, добавляют по каплям 1 *мл* 1 н. NaOH, для сохранения щел. р-ции, оставляют на 24 часа при ≃ 20°, упаривают в вакууме досуха при 50—60°, добавляют 4 *мл* 20%-ной HCl, кипятят 3 часа, фильтрат экстрагируют эфиром, водн. р-р упаривают в вакууме досуха, растворяют в 1 *мл* воды, прибавляют 1 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa, получают **XI**, выход 50%, т. пл. 240° (разл.). К 0,004 моля **II** в 8 *мл* 1 н. NaOH прибавляют 0,004 моля **IIIв**, постепенно добавляют 2 *мл* 1 н. NaOH, оставляют на 24 часа при ≃20°, подкисляют 2 н. HCl до рН 3,5—4. Масло отделяют (р-р А), обрабатывают 2 н. HCl, р-р нейтрализуют насыщ. р-ром $NaHCO_3$ до рН 3,5—4, получают **XIII**, т. пл. 141—143°. Из нерастворимого в HCl остатка получают **XII**, т. пл. 129—130° (из воды). Р-р А упаривают в вакууме досуха и выделяют **VII**, как описано выше. К суспензии 0,01 моля **IV** в 4 *мл* **XXIII**, перегнанной над P_2O_5, пропускают сухой HBr, через 1 час выливают в 12 *мл* ледяной воды, получают **IIIa**, выход 66%, т. пл. 136—137° (разл., из этилацетата), метиловый эфир, т. пл. 116—117°. 2,7 *г* **IIIa**, 15 *мл* воды и 2—3 капли 40%-ной HBr нагревают до растворения, кипятят 2 часа, упаривают в вакууме до 1/5 объема, экстрагируют эфиром, прибавляют к водн. р-ру избыток NH_4OH, оставляют на 4 часа при ~0°, получают **VIII**, выход 75%, т. пл. 150°. В 5 *г* **IV** в 25 *мл* сухого диоксана пропускают 1 час сухой HCl, упаривают в вакууме и прибавляют 10 *мл* ледяной воды, получают **IIIб**, выход 3,3 *г*, т. пл. 143—144° (промывание теплым бзл. и хлф.). Таким же способом получают **IIIг**, т. пл. 174—175° (из этилацетата). 10 *г* фенацетуровой к-ты в 30 *мл* **IX** нагревают 5—10 мин. при 60°/40 *мм*, отгоняют **IX** при 30—40° до начала кристаллизации, получают **XIV**, выход 64,5%, т. пл. 115—117°. К 0,005 моля **II** в 5 *мл* воды, содержащей 0,01 моля NaOH, при 10°, прибавляют 0,005 моля **XIV** при встряхивании (5—10 мин.), подкисляют 2 н. HCl и осадок дробно кристаллизуют из воды (т-ра не выше 70°), получают **XV**, выход 50%, т. пл. 142—144°. К 0,002 моля **XV** в 2 *мл* 2 н. NaOH при 0° прибавляют 0,004 моля CH_2Cl COOH и 2 н. NaOH до рН 8, через 1 час охлаждают льдом, подкисляют конц. HCl и масло растирают с эфиром, получают **XVI**, т. пл. 90—100° (разл., переосаждением из сп. р-ра эф.). 1,5 *г* **XXI** смешивают с 3 *мл* $SOCl_2$, нагревают до прекращения выделения газа, упаривают в вакууме, остаток промывают абс. эфиром, получают хлоргидрат **XVII**, выход 1,4 *г*, т. пл. 160° (разл.). К 0,0033 моля **II** в 13 *мл* 0,5 н. NaOH прибавляют 0,0033 моля **XVII**, оставляют на 3 часа при 50°, фильтрат подкисляют 1 н. HCl, получают **XIX**, выход 50%, т. пл. 203—204° (переосаждением из сп. водой). 0,1 моля **XXII** в 12 *мл* **IX** нагревают (2 часа, ~100°), получают **XVIII**, выход 70%, т. пл. 169—170° (из абс. этилацетата). К 0,002 моля **II** в 4 *мл* 1 н. NaOH прибавляют 0,002 моля **XVIII**, оставляют на 0,5 часа при 50°, фильтрат подкисляют 1 н. HCl, получают **XX**, выход 40%, т. пл. 187—189° (из 50%-ного сп.). М. Л.

9956. Продукты реакции альдоз с цистеином. Вадопалайте, Карабинос (Reaction products of aldoses with cysteine. Vadopalaite Irene, Karabinos J. V.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1953, 46, May, 266—268 (англ.)

С целью изучения характера связи углеводов с белками исследованы продукты взаимодействия D-маннозы (**I**) и D-галактозы (**II**) с L-цистеином (**III**) (Schubert

М. Р., J. Biol. Chem., 1939, **130**, 601). **I** и **III** дали (**IV**), т. пл. 170°, а **II** и **III** в тех же условиях (**V**), т. пл. 134°. 1 *г* **IV** в 50 *мл* кипящего 70%-ного спирта восстанавливали 5 час. с 10 *г* скелетного Ni; получено 0,45 *г* D-маннита, выход 70%, т. пл. 163—166°, $[\alpha]_D$— 0,6° (*c* 1; вода). Из 1 *г* **V** аналогично получено 0,4 *г* D-дульцита, выход 62%, т. пл. 185°. На основании

```
RCH — CH — S — CH₂CHCOOH        RCH — CH — S — CH₂CHCOOH
 |     |            |            |     |            |
 OH    O⁻          NH₃⁺ A        OH    OH ←———————— NH₂  Б
```

результатов восстановления, а также литературных данных об отсутствии HS-групп у **IV** и **V**, последним приписано строение монотиополуацеталей $RCH(OH)CH(OH)SCH_2CH(NH_2)COOH$, которые должны восстанавливаться в соответствующие спирты. Но поскольку свободной NH_2-группы ни у **IV**, ни у **V** нингидрином не обнаружено, сделано предположение, что эти полуацетали стабилизуются образованием одной из двух структур А или Б. Н. К.

9957. Синтез 9-β-D-рибофуранозилпурина и тождественность небуларина. Браун, Велики (The synthesis 9-β-D-ribofuranosylpurine and the identity of nebularine. Brown G. B., Weliky V. S.), J. Biol. Chem., 1953, **204**, № 2, 1019—1024 (англ.)

Синтезирован 9- β-D-рибофуранозилпурин (**I**) с целью установления конфигурации и положения рибофуранозильного остатка в пурине (**II**), а также с целью идентификации **I** с небуларином (**III**) — природным нуклеозидом, активным против *Mycobacteria*. **I** получен, как ранее описанным методом (Davoll J., Lowy B. A., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1650) из хлорртутного производного **II** конденсацией с хлортриацетилрибофуранозой (**IV**), так и аналогичным превращением 6-хлорпурина (**V**) с последующим дегалоидированием полученного 6-хлор-9-β-D-рибофуранозилпурина (**VI**). Промежуточный **VI** аминированием превращен также в аденозин (**VII**). При обработке (80°) 4,2 *г* **V** в 50 *мл* воды, содержащей 27,3 *мл* 1 н. NaOH, горячим спирт. р-ром 7,38 *г* $HgCl_2$ получено 8,74 *г* хлорртутного производного (**VIII**) 6-хлорпурина. Кипячение (2 часа) 8,74 *г* **VIII** с **IV** (получена из 8,05 *г* тетраацетилрибофуранозы) в 400 *мл* абс. ксилола и последующее омыление CH_3CO-групп в образовавшемся ацетильном производном **VI** 100 *мл* $CH_3OH + NH_3$ дало **VI**, выход 20%, т. разл. 170—171°. $\lambda_{макс}$ 264 *мμ* (ε 8800) ($\lambda_{миним}$ 226—227 *мμ* (ε 2200), (pH 6). При аминировании в запаянной трубке (100°, 10 час.) 100 *мг* **VI** 5 *мл* CH_3OH, насыщ. при 0° NH_3, получен **VII**, выход 86%, т. пл. 233—234° (из воды). Из 500 *мг* **VI** гидрированием (1 *ат*, 9 мин.) в присутствии 70 *мг* MgO в 75 *мл* воды на 170 *мг* 5%-ного Pd / C получен **I**, выход 65%, длинные призмы, т. пл. 181—182° (из сп.) $[\alpha]^{25}_D$ — 48,6° (*c* 1; вода), $[\alpha]^{25}_D$ — 61° (*c* 0,8; 0,1 н. NaOH), $[\alpha]^{25}_D$ — 22° (*c* 0,8; 0,1 н. HCl). На основании идентичности т-р плавления, уд. вращения, УФ-спектров (при различных pH) и биологич. активности показано, что **III** имеет строение **I**; **I** в противоположность **II** более токсичен. Р. Г.

9958. Синтез 6-хлор-7-метил-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазина и 6-метил-7-хлор-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазина. Хейли, Ламбуи (The synthesis of 6-chloro-7-methyl-9-(1′-D-ribityl)-isoalloxazine and 6-methyl-7-chloro-9-(1′-D-ribityl)-isoalloxazine. Haley Edward E., Lambooy John P.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 20, 5093—5096 (англ.)

Исследовалось влияние на биологич. активность замещения в рибофлавине (**I**) каждой метильной группы в отдельности на атом Cl. Синтезированы 6-хлор-7-метил-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазин (**II**) и 6-метил-7-хлор-9-(1′-D-рибитил)-изоаллоксазин (**III**), которые оказались активными ингибиторами **I** у *Lactobacillus casei* (показатель ингибирования соответственно 85 и 22—28). 2,5-дихлор-4-нитротолуол (**IV**) с D-рибамином (**V**) образует 2-нитро-4-хлор-5-метил-N-D-рибитиланилин (**VI**), который восстанавливают, не выделяя соответствующего амина с моногидратом аллоксана (**VII**) и получают **II**. Аналогично из 4,6-дихлор-3-нитротолуола (**VIII**) через 2-нитро-4-метил-5-хлор-N-D-рибитиланилин (**IX**) получен **III**. I-(D-рибитиламино)-2-фенилазо-4-хлор-5-метилбензол (**X**) после каталитич. восстановления азогруппы образует с аллоксаном **II** в смеси с 5-метил-6-хлоризомером. Вероятно, при диазотировании N-D-рибитил-3-метил-4-хлоранилина (**XI**), наряду с **X**, образуется и 6-азоизомер. Не удалось синтезировать **III** по методу Каррера из 3-метил-4-хлоркарбэтоксианилида (**XII**). 4-хлор-5-метил-2-нитрокарбэтоксианилид (**XIII**), полученный из **XII**, восстанавливают в 4-хлор-5-метил-2-аминокарбэтоксианилид (**XIV**), который однако с D-рибозой в обычных условиях не дает 2-рибитиламино-4-хлор-5-метилкарбэтоксианилида. Из 1 *г* D-рибозы и 1 *г* 3-метил-4-хлоранилина (**XV**) в 10 *мл* спирта +10 капель лед. CH_3COOH (7 час., ~20°) получают 3-метил-4-хлоранилин-N-D-рибозид (**XVI**), выход 37%, т. пл. 99—104° (разл.). 1,5 *г* **XVI** в 50 *мл* абс. спирта гидрируют с 0,6 *г* скелетного Ni (5 час., 70°, 4,2 *ат*), выход **XI** 67%, т. пл. 145,5—146° (из 50%-ного сп.). 5 *г* **IV**, 10 *г* 77%-ного **V** в 180 *мл* пиридина кипятят 6 час., в атмосфере N_2, р-р упаривают в вакууме досуха, удаляют **IV** горячим *н*-гексаном, получают **VI**, выход 37%, т. пл. 176—177° (из CH_3OH). 1,5 *г* **VI** в CH_3COOH гидрируют с 0,1 *г* PtO_2 (45 мин., ~20°, 4,2 *ат*), фильтрат прибавляют к 0,86 *г* **VII** и 1,74 *г* H_3BO_3 в 75 *мл* лед. CH_3COOH (45—50°, 40 мин., затем ~20°, 2 дня, в темноте), выход **II** 59%, т. пл. 274—275° (разл.; из воды). **XII** (из 2,8 *г* **XV**) нитруют по Ламбуи (J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5225), выход **XIII** 3,7 *г*, т. пл. 75—76° (из сп.). 1 *г* **XIII** в 50 *мл* абс. спирта гидрируют с 50 *мг* PtO_2 (1 час, ~20°, 4,2 *ат*), получают **XIV**, выход 56%, т. пл. 145—146° (из *н*-гексана). Из 5 *г* **VIII** и 10 *г* **V** (аналогично синтезу **VI**, кипячение 10 час.) получают **IX**, выход 33%, т. пл. 169—170° (из CH_3OH). 2,56 *г* **IX** гидрируют, затем прибавляют 1,46 *г* **VII** (как описано для **II**, кипячение 5 мин.), получают **III**, выход 64%, т. пл. 261—262° (разл., из 5%-ной CH_3COOH). М. Л.

9959. Хризантемовые кислоты. VIII. Видоизменение синтеза хризантемовых кислот. Харпер, Слип (The chrysanthemumcarboxylic acids. VIII. A modified route to the chrysanthemic acids. Harper S. H., Sleep K. C.), J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, № 2, 116—120 (англ.)

Осуществлен синтез диазоацетонитрила (**I**) из метиленаминоацетонитрила (**II**) в одну стадию. **I** присоединяли к 2,5-диметилгексадиену-2,4 (**III**) с образованием смеси 73% DL-*транс*- и 27% DL-*цис*-хризантемонитрилов (**IV**) (определена по ИК-спектру). При щел. гидролизе смесь **IV** превращалась почти исключительно (благодаря эпимеризации) в DL-*транс*-хризантемовую к-ту (**V**), которая при этерификации давала более токсичные эфиры, чем *цис*-изомер. 0,681 *г* **II** растворяли в 5 *мл* 2 н. HCl (к-ты) при 50 ± 2°; после гидролиза и диазотирования перегонкой в среде N_2 (взрывоопасно!) получали **I**, выход 21—26%, т. кип. 35°/6 *мм*, 43°/10 *мм*. 8 *г* **I** в 20 *мл* CH_2Cl_2 медленно прибавляли при ~ 20° к смеси 17 *г* **III** и 0,2 *г* медной бронзы (**VI**), к концу р-ции добавляли еще **VI** и нагревали до 30°, получали **IV**, выход 43%, т. кип. 105°/16 *мм*, n^{20}_D 1,4699. 3,0 *г* **IV** и 3,4 *г* KOH в 15 *мл* спирта кипятили 9 час., получили 1,2 *г* DL-*транс*-хризантемамида (**VII**). Аналогичным гидролизом в течение 48 час. **IV** превратили в 1 *г* **VII**, т. пл. 128°, и 0,8 *г* **V**, т. пл. 53° (из этилацетата); гидролизом **IV** в 15 *мл* этиленгликоля (24 часа) полу-

чали V, выход 86%; из фильтрата выделено немного DL-цисхризантемовой к-ты (VIII), т. пл. 113—115° (из петр. эф.) 1,8 *г* VII смешивали с 1,8 *г* P_2O_5 и нагревали до 170° под вакуумом, при этом отгонялось 0,8 *г* DL-*транс*-хризантемонитрила (IX), т. кип. 107—108°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4700. Взаимодействием хлорангидрида VIII с водн. NH_3 синтезировали амид VIII, выход 50%, т. пл. 94°, который при дегидратации дал DL-*цис*-хризантемонитрил (X), выход 60%, т. кип. 95—96°/9 *мм*, 103—104°/14 *мм*; n_D^{20} 1,4700. 1,5 *г* X гидролизовали спиртовым KOH (7 час.) и получили 0,64 *г* VII; гидролизом X в этиленгликоле (24 часа) синтезировали 0,5 *г* V. Приведены ИК-спектры IX и X. Сообщение VII см. РЖХим, 1955, 29068. К. П.

9960. Аналоги сантонина I и II. Янагита (Analoge des Santonins I and II. Yanagita M. von), Pharmazie, 1954, 9, № 4, 349 (нем.)

В дополнение к предыдущей статье (РЖХим, 1954, 28745) указывается, что соединение VIII, описанное ранее автором как 1-метил-2-карбоксициклогексан-1β-пропионовая к-та, оказалось в действительности 1-метилциклогександиуксусной-1,2 к-той. В соответствии с этим VI, VII, 1-окси-2-кето-10-метил $\Delta^{1,9}$-октагидронафталин и 1-ацетокси-2-кето-10-метилдекагидронафталин являются 2-кето-3-ацетокси-10-метил-Δ^3-октагидро-, 2,3-дикето-10-метилдекагидро-, 2-кето-3-окси-10-метил-Δ^3-октагидро- и 2-кето-3-ацетокси-10-метилдекагидронафталинами соответственно. Перегруппировка Br из положения 1 в положение 3 при переходе V в 2-кето-3-ацетокси-10-метилдекагидронафталин происходит аналогично перегруппировке 6-бром-3-кето-Δ^4- или 2-бром-3-кетостероидов при обработке CH_3COONa (см. РЖХим, 1955, 9571). Переход III, с одной стороны в IV, с другой стороны в VI подтверждает нахождение Br-атомов III в положениях 1,3 (а не 1,1). Я. К.

9961. Камедь из *Acacia karroo*. Чарлсон, Нанн, Стивен (*Acacia karroo* gum. Charlson A. J., Nunn J. R., Stephen A. M.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1428—1431 (англ.)

При полном кислотном гидролизе камеди из *Acacia karroo* (I) образуется 2% L-рамнозы (II), 36% L-арабинозы (III), 50% D-галактозы (IV) и 12% D-глюкуроновой к-ты (V). Автогидролизом камедевой к-ты (VI), экв. вес 1660 получены: полисахаридная к-та (VII), экв. вес 1270; смесь кислых олигосахаридов, II, III, IV, дисахарид (VIII), содержащий III и IV, а также 3-O-β-L-арабопиранозил-L-арабопираноза (IX). При гидролизе камеди 0,5 н. H_2SO_4, кроме указанных моносахаридов, выделены две альдобиуроновые к-ты: 6-O-β-D-глюкуронозил-D-галактоза и 4-O-α-D-глюкуронозил-D-галактопираноза. Концентрирование р-ров проводилось при 40°/20 *мм*, измерения уд. вращения — в водн. р-рах. Для хроматографии на бумаге (при 27°) применены смеси р-рителей: бутанол-спирт-вода (20 : 1 : 3), этилацетат-CH_3COOH-HCOOH-вода (18:3:1:4), или бутанол-пиридин-вода (9 : 2 : 2). Из неочищенной I получена VI, $[\alpha]_D$ + 54° (*с* 1,33; Na-соль); содержание золы 0,56%. Гидролиз VI был проведен 1,5 н. H_2SO_4, 15 час; 100°. В автогидролизате (45 *г* VI в 1 *л* воды, 75 час., 100°) качественно обнаружены III через 2 часа, VIII и IX — через 3,5 часа, II — через 12 час., IV и альдобиуроновая к-та — через IX час. При вливании конц. гидролизата в спирт выделено 19 *г* VII. В гидролизате VII обнаружены IV и уроновые к-ты. Из фильтрата выделено 4 *г* смеси низкомолекулярных Ba-солей (X) и 24 *г* сиропа сахаров; последний фракционирован на целлюлозе с водн. бутанолом, получено: 0,9 *г* гидрата II, 15,2 *г* III, 2 *г* IV и 1,6 *г* IX. При вымывании водой получено 3 *г* X. Кристаллизация IX длилась несколько месяцев, $[\alpha]_D^{18}$ + 205° (*с* 1,7) $R_{гал}$ 0,58 (в щел. р-рителе), $R_{гал}$ 0,72 (в кислом р-рителе). Фенилозазон IX, т. пл. 230°. Метилированием 1,0 *г* IX получено 1,1 *г* гекса-O-метилпроизводное $C_{16}H_{30}O_9$ (XI), n_D^{20} 1,469; $[\alpha]_D^{20}$ + 230° (*с* 0,79), т. кип. 130—150°/4 × × 10^{-2} *мм*; при гидролизе XI обнаружены триметил-III, диметил-III и смесь других в-в. А. И.

9962. Дальнейшие наблюдения над френозиновой кислотой. Чибналл, Пайпер, Вильямс (Further observations on phrenosinic acid. Chibnall A. C., Piper S. H., Williams E. F.), Biochem. J., 1953, 55, № 4, 707—711 (англ.)

Получена кристаллич. френозиновая к-та (I). Действием CH_3COCl приготовлены (±)-α-ацетокси-*н*-докозановая к-та (II), т. пл. 79,4°, и (±)-α-ацетокси-*н*-тетракозановая к-та (III), т. пл. 82,3° (обе из петр. эф.). Отмечено сходство рентгенограмм I и смесей α-окси-*н*-жирных к-т. Подтверждена прежняя точка зрения авторов (Biochem. J., 1936, 30, 100) о сложной природе I. Для очистки 0,3124 *г* I омылено (4 часа) 1,2 *г* KOH в 24 *мл* смеси C_6H_6-спирт (1 : 1). Р-р упарен до 10 *мл*; из выпавшего кристаллич. Na-мыла действием водн. HCl (к-та) и эфира получена чистая I, выход 0,2786 *г*, т. пл. 101,8—102,1° (из ацетона, затем из сп.). Ацетильное производное I, т. пл. 66,0—66,5° (из петр. эф.). Все т-ры плавления исправлены. А. Л.

9963. Деструктивное изучение фукоидина. О'Нилл (Degradative studies on fucoidin. O'Neill A. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 20, 5074—5076 (англ.)

Изучалось строение фукоидина (I), выделенного из *Fucus vesiculosus*, путем идентификации продуктов его ацетолиза в мягких условиях — стояние со смесью $(CH_3CO)_2O$, лед. CH_3COOH и конц. H_2SO_4 (4° 30 мин.) и встряхивание до полного растворения (~ 20°, 17 час.). Продукты, извлеченные из ацетолизата $CHCl_3$, были дезацетилированы р-ром CH_3ONa в CH_3OH (+ 5°, 18 час.), восстановлены со скелетным Ni (80°, 150 *ат*, 18 час.) и вновь ацетилированы. Полученная таким образом смесь ацетилированных альдитов была разделена на колонке магнезол — целлит (проявитель — смесь C_6H_6 и *трет*-бутилового спирта; 100 : 1). В качестве основных продуктов из смеси были выделены 1, 2, 3, 4, 5 пентаацетил-L-фукит, выход ~ 50%, т. пл. 128—129° (из сп.), $[\alpha]_D^{23}$ + 21,3° (*с* 2,3; хлф.) и полностью ацетилированный диморфный фукобиит (II), кристаллизующийся в иглах, т. пл. 119—120° (из сп.), $[\alpha]_D^{24}$ — 81,5° (*с* 1,08; хлф.); иглы переходят в мелкие призмы, т. пл. 99—102° при стоянии со спиртом в течение нескольких дней. При дезацетилировании II р-ром CH_3ONa в CH_3OH был получен кристаллич. альдит (III), т. пл. 190—192° (из сп.), $[\alpha]_D^{23}$ — 118° (*с* 0,5; вода), который при гидролизе (0,4 н. HCl при 60°) дал 1 моль L-фукита, т. пл. 151—153° (из сп.) и 1 моль L-фукозы, т. пл. 144—145° (из сп.) на 1 моль III. При окислении $NaJO_4$ III поглощал 4 моля окислителя и давал 2 моля HCOOH и 1 моль CH_3CHO; HCHO не образовался. Полученные данные характеризуют III как 2-α-L-фукопиранозил-L-фукит; наличие в III α-связи следует из его сильного левого вращения. Выделение этого соединения из восстановленного ацетолизата I указывает на присутствие в нем L-фукопиранозных единиц, связанных 1—2 связями. Н. М.

9964. О химическом строении калофиллолида. IV. Щелочное расщепление калофиллолида: выделение 5-окси-7-метокси-4-фенилкумарина. Полонская (Sur la constitution chimique du calophyllolide. IV. Dégradation alcaline du calophyllolide: isolement de l'hydroxy-5 méthoxy-7 phényl-4 coumarine. Po-

lonsky Judith, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 4, 541—549 (франц.)

При кипячении 2,1 *г* калофиллолида (I) и 100 *мл* 40%-ного водн. р-ра KOH (7 час. в струе N_2) получены: CH_3CHO (0,96 моля), ацетон (0,52 моля), пропионовая к-та (0,48 моля), ацетофенон (II) и 5-окси-7-метокси-4-фенилкумарин (III, 1,2 *г*). Предположено присутствие в I группы $CH_3CH{=}C\text{-}CO$ и цикла 2,2'-диметилпирана. III выделяется при подкислении; он очищен возгонкой при 198—200°/0,02 *мм*, т. пл. 205—207° (из CH_3OH). УФ-спектр: $\lambda_{макс}$ 260; 330 $m\mu$ (lg ε 4;13; 4,13). ИК-спектр ($см^{-1}$): полосы 1 689 (CO), 3 154 (OH), 1 620, 1594, 1,552, 1510 (бензольное ядро) ~700 (однозамещ. бензольное ядро). Из 97 *мг* III действием CH_2N_2 (24 часа) получено 73 *мг* 5,7-диметокси-4-фенилкумарина (IV), т. пл. 167—169° (из CH_3OH), УФ-спектр IV идентичен спектру III; ИК-спектр IV: полосы 1718 $см^{-1}$ (CO); полосы OH нет. IV омыляется 1 *экв* KOH (подкисление регенерирует IV). При кипячении (5 час.) с HCl в спирте IV не гидролизуется. При ацетилировании 78 *мг* III 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (3 часа, при кипячении) получено 80 *мг* 5-ацетокси-7-метокси-4-фенилкумарина (V), т. пл. 142—143° (из 80%-ного CH_3OH), ИК-спектр: полосы 1 739, 1763 $см^{-1}$ (CO); полосы гидроксильной группы нет. При нагревании 272 *мг* III с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* HJ (т. кип. 126—127°), в присутствии красного P (2 часа, в струе азота, при 140—150°) образуется 5,7-диокси-4-фенилкумарин (VI), выход 240 *мг*, т. пл. 235—237° (из водн. CH_3OH после возгонки при 220°/0,1 *мм*). УФ-спектр близок к спектру III; ИК-спектр ($см^{-1}$): полосы 3 174 (OH); 1 672 (CO). Действием CH_2N_2 VI превращен в IV. При сплавлении 500 *мг* III с KOH получено 40 *мг* II. К 300 *мг* III постепенно добавлены $(CH_3)_2SO_4$ (всего 2 *мл*) и 10%-м р-ром NaOH (всего 11 *мл*) при кипячении (2 часа); получено 301 *мг* кислого в-ва $C_{18}H_{18}O_5$, т. пл. 165—208° (из CH_3OH), повидимому, смесь изомеров 2,4,6-триметокси-2-фенилкоричной к-ты (VII) и 10 *мг* ее метилового эфира (VIII). После метилирования VII посредством CH_2N_2 продукт (200 *мг*) хроматографирован на Al_2O_3, вымыто (C_6H_6-петр. эф., 1 : 1, и C_6H_6) 129 *мг* VIII, т. пл. 135—137° (из CH_3OH и 60%-ного ацетона). При нагревании (2 часа) 82 *мг* VIII с 5 *мл* 2 н. KOH выделено 80 *мг* VII, т. пл. 205—208° (из CH_3OH). Проведено гидрирование 290 *мг* III в 20 *мл* спирта с 60 *мг* PtO_2 (3 часа, 80—100°/60 *am*), выделено 251 *мг* маслянистого продукта р-ции, растворимого в NaOH; после метилирования CH_2N_2 и хроматографирования на 12 *г* силиката Mg + целит (2 : 1) вымыто (C_6H_6 + эф., 10 : 1) 103 *мг* 5,7-диметокси-3,4-дигидро-4-фенилкумарина (IX), с двойной т. пл. 108°, 121—123° (из эф.-петр. эф. и 60%-ного ацетона). После омыления 2 н. KOH в CH_3OH и подкисления IX получен обратно, аналогично IV. ИК-спектр IX: полосы 706; 1757 $см^{-1}$. УФ-спектр IX: $\lambda_{макс}$ 280 $m\mu$ (lg ε 3,23). 246 *мг* III в 5 *мл* CH_3COOH_2 гидрированы с 40 *мг* PtO_2 (3 часа, 80—100°/65 *am*), получен 5-окси-7-метокси-3,4-дигидро-4-циклогексилкумарин $C_{16}H_{20}O_4$ (X), т. пл. 182—185° (из CH_3OH после возгонки при 170°/0,1 *мм*). ИК-спектр X: полосы 3436, 1751 $см^{-1}$. УФ-спектр X идентичен спектру IX. X в отличие от III не титруется в присутствии фенолфталеина. Действием CH_2N_2 на X в CH_3OH (15 час.) получен 5,7-диметокси-3,4-дигидро-4-циклогексилкумарин, т. пл. 119—121° (из CH_3OH). ИК-спектр: полоса 1 764 $см^{-1}$. Природа лактонного цикла (γ или δ) по ИК-спектру не определяется, так как для в-в этого типа положение CO-полосы при различных заместителях в бензольном ядре меняется в пределах 1672—1764 $см^{-1}$. 665 *мг* IX в 30 *мл* ацетона окислено 3,8 *г* $KMnO_4$ (30 мин.), выделены: $(COOH)_2$, C_6H_5COOH и 2-окси-4,6-диметоксибензофенон (XI), перегнанный при 120—130°/0,1 *мм*; выход 28 *мг*, т. пл. 95—96° (из CH_3OH). XI выделен также при озонировании IV. Метилированием XI $(CH_3)_2SO_4$ получен 2,4,6-триметоксиацетофенон, т. пл. 108—111° (из разб. CH_3OH), т. кип. 130—140°/0,04 *мм*. Синтез VI: к 100 *мл* конц. H_2SO_4 (0°) постепенно добавлена смесь 14,6 *г* флороглюцина и 9,63 *г* этилбензоилацетата (т-ра не выше 25°). Через 24 часа реакционная смесь влита в ледяную воду, извлечена эфиром, выход VI 338 *мг*; метилированием (CH_2N_2) превращен в IV. Приведены кривые: УФ-спектров III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI и синтетич. IV и VI; ИК-спектров III и X. Все т-ры плавления исправлены и определены под микроскопом. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 40293. А. Л.

9965. Исследования в области биосинтеза. IV. Ангустифолионол. Берч, Эллнотт, Пенфолд (Studies in relation to biosynthesis. IV. Angustifolionol. Birch A. J., Elliott Patricia, Penfold A. R.), Austral. J. Chem., 1954, **7**, № 2, 169—172 (англ.)

Исследовалось строение ангустифолионола (I) $C_{13}H_{14}O_4$, выделенного ранее (Penfold A. R., J. Proc. Roy. Soc. N. S. W., 1923, **57**, 300) из масла *Backhousia angustifolia*, т. пл. 118° (из сп.). Свойства I близки к свойствам эугенина (II) и эугенитина (III); УФ-спектр I: $\lambda_{макс}$ 226, 244, 255, 260, 335 $m\mu$ (lg ε 4,25; 4,3; 4,33; 4,33; 3,67); ИК-спектр I: полосы 6,06; 6,15; 11,73; 12,18 μ. При гидролизе I кипящим р-ром KOH образуется ацетон и 2,6-диокси-4-метокси-3,5-диметилбензойная к-та (IV), т. пл. 163°, метиловый эфир (V), т. пл. 97—98° (из водн. CH_3OH). При нагревании IV (160°, 2 мин.) образуется 5-окси-3-метокси-2,4-диметилфенол (VI), т. пл. моногидрата 148—149° (из воды). I представляет собой 5-окси-7-метокси-2,6,8-триметилбензохромон. Рассмотрен биогенез I, II, III и родственных соединений. Из метилового эфира 2,4,6-триокси-3,5-диметилбензойной к-ты действием CH_2N_2 (3 часа) получен V. При кипячении V с 10%-ным р-ром KOH (5,5 часа, атмосфера N_2) образуется VI. Часть III см. РЖХим, 1955, 16487. Р. Т.

I R = R' = CH_3
II R = R' = H
III R = CH_3, R' = H

9966. 8-метоксикеллол (аммиол), новое производное фурохромона из ***Ammi Visnaga*** **L. Зейц** (Notiz über das 8-Methoxychellol (Ammiol), ein neues Furochromonderivat aus *Ammi Visnaga* L. Seitz Georg.), Arch. Pharmazie, 1954, **287**, № 2, 79—82 (нем.).

Хроматографированием хлороформного р-ра 1,5 *кг* келлина (т. пл. 145°, выделен из семян *Ammi Visnaga*) на Al_2O_3 и вымыванием $CHCl_3$ выделено 5 *г* в-ва состава $C_{14}H_{12}O_6$ (I), т. пл. 211° (из сп., разб. CH_3COOH или диоксана), содержит $2CH_3O$-группы (анализ по Цейзелю). При щел. гидролизе I образуется кетон с т. пл. 103°, идентичный келлинону (3,6-диметокси-4-ацето-5-оксибенфурану), продукту гидролиза келлина в тех же условиях (Späth E., Gruber W., Ber., 1938, **71**, 106); кислый продукт гидролиза представляет собой гликолевую к-ту. На основании этих данных в-ву I, названному аммиолом, приписано строение 2-оксиметил-5,8-диметроксифуро-4',5',6,7-хромона. По силе фармакологич. действия в 2 раза уступает келлину. Я. К.

9967. Исследование элементов, входящих в состав китайского мочегонного лекарства «Муфани». III. Муфани «С». Сюй Чжи-Фан (國產利尿藥木防已成分的研究. III. 木防已丙素. 許植方), 藥學學報, Яосюэ сюэбао Acta pharmac. sinica, 1954, **2**, № 1, 51—54 (кит.; резюме англ.)

Жидкие Муфани А и В (см. части 1 и 2, Яосюэ сюэбао, 1940, № 2, 213 и 1948, (31, 27)) упаривали до сиропообразной массы, обрабатывали несколько раз эфиром для удаления олеина, воска, летучих масел, пигмента и других в-в и горячим $C_8H_{11}OH$. Амиловоспиртовую вытяжку промывали водой, концентрировали, извлекали кипятком, концентрировали и оставляли на несколько месяцев. Выделено темножелтое в-во, т. пл. 180—181° (из горячего $C_5H_{11}OH$), названное Муфани С. Его формула $C_{15}H_{21}O_{10}$, мол. в. 353. Анализом установлено наличие в нем групп: —OH, —CHO, $-OCH_3$ и $CH_2<^{O}_{O}$, семикарбазон, т. пл. 208°; 2,4-динитрофенилсемикарбазон, т. пл. 255°. Л. Г.

9968. Пристимерин. Часть I. Шах, Кулкарни, Тхакоре (Pristimerin. Part I. Shah R. C., Kulkarini A. B., Thakore V. M.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2515—2516 (англ.)

Установлена идентичность пристимерина $C_{28}H_{36}O_4$ (**I**) и метилцеластрола (**II**) (Gisvold. J. Amer. Pharmac. Assoc., 1942, **31**, 529 Fieser, Jones, 1942, **31**, 315, Schechter, Haller, J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 182) **I** имеет УФ-спектр хинона. УФ-спектры продуктов восстановительного ацетилирования **I** (**III**) и метилирования (**IV**) указывают на наличие замещ. бензольного кольца и на отсутствие конденсированной полициклич ароматич. системы. На этом основании авторы считают, что **I** является производным бензохинона и отвергают нафтохиноновую структуру и ф-лу $C_{22}H_{30}O_3$, предложенные ранее для **II**. Чистый **I** имеет т. пл. 219—220° (из бзл.-петр. эф., 1 : 1), дает зеленовато-коричневую окраску с $FeCl_3$; $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2440, 2560, 4250 Å (ε 8320, 7890, 12270). К кипящему р-ру 135 *мг* **I** в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют Zn-пыль до обесцвечивания р-ра. Р-ритель удаляют в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$. После обработки получают **III**, выход 85 *мг*, т. пл. 245—246° (из сп.), $[\alpha]^{35}_D + 105{,}9°$ (*c* 0,0604, в хлф.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2660—2760Å (ε 775). 140 *мг* **I** кипятят 3 часа в ацетоне с 2 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 1 *г* K_2CO_3. Р-ритель удаляют, смесь разбавляют водой и отфильтровывают **IV**, выход 130 *мг*, т. пл. 184—185° (из разб. сп.), $\lambda_{макс}$ (в сп.) 2840Å. (ε 1900), дает отрицательную р-цию с $FeCl_3$ и положительную р-цию с $C(NO_2)_4$, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 206° (разл., из сп.). 115 *мг* **IV** дают при восстановлении с 120 *мг* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира спирт $C_{30}H_{44}O_4$, выход 45 *мг*, т. пл. 162° (разл., из сп.). Л. Б.

9969. О лагохилине из растения *Lagochilus incbrians* Bge. **Абрамов М. М.**, Тр. Узб. ун-та, 1955, № 56, 41—43

Показано, что основной продукт, выделенный из *Lagochilus inebrians* Bge (Докл. АН УзССР, 1948, № 10,7), лагохилин (I) ($C_{24}H_{44}O_6$), после очистки хроматографированием или через ацетильное производное (**II**), не содержит азота и не является алкалоидом. **I** растворим в конц. к-тах, не растворим в щелочах, не обесцвечивает бромную воду, оптически недеятелен, не дает поглощения в УФ-спектре, дает гидрат с т. пл. 115—116°. В **I** находится 4 активных H-атома. Перекристаллизованный из 50%-ного спирта **I** (0,2 *г*) в 50 *мл* диоксана хроматографируют на обезвоженной при 240° Al_2O_3 и вымывают абс. спиртом. Чистый **I**, т. пл. 154—154,5° (из воды). Нагревают 1 *г* **I** и 0,5 *г* безводн. CH_3COOK в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 2 часа и выливают в воду. Выделенное **II** омыляют 10%-ным NaOH (2—3 часа), получают чистый **I**. Н. Ш.

9970. Усниновая кислота. Часть XI. Синтез 7-ацетил-4,6-диокси-3,5-диметилкумаранона-2. Дин, Робертсон (Usnic acid. Part XI. A synthesis of 7-acetyl-4: 6-dihydroxy-3 : 5-dimethylcoumaran-2-one. Dean F. M., Robertson Alexander), J. Chem. Soc., 1955, July, 2166—2170 (англ.)

Синтезирован 7-ацетил-4, 6-диокси-3,5-диметилкумаранон-2 (**I**), идентичный продукту озонолиза усниновой к-ты, и ряд других, родственных ему соединений. При взаимодействии дигидропирана (**II**) с 5,7-диокси-4,8-диметилкумарином (**III**) образуется 5,7-диокси-4,8-диметил-6-(2′-тетрагидропиранил)-кумарин (**IV**), а не ожидаемый эфир. Конденсация триметилового эфира флороглюцина (**V**) и 1-метил-3-ацетил-2,4,6-триоксибензола (**VI**) с $Cl(C_2H_5O)CHCOOC_2H_5$ (**VII**) приводит к соответствующим производным дифенилуксусной к-ты. 1 *г* метилового эфира 4,6-диметокси-3,7-диметилкумариловой к-ты (**VIII**-к-та) (см. часть X, РЖХим, 1955, 46065), 1,5 *мл* 90%-ного $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ и 10 *мл* карбитола (монометиловый эфир диэтиленгликоля) кипятят 1 час, охлаждают и прибавляют 50 *мл* воды, получают гидразид **VIII** (**IX**), выход 1.7 *г*, т. пл. 208—210° (из сп.). К р-ру 5,3 *г* **IX** в 80 *мл* CH_3COOH прибавляют по каплям р-р 1,5 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, через 2 часа отделяют азид **VIII** (**X**). Полученный **X** кипятят 2 часа в 50 *мл* спирта, разбавлением водой очищ. р-ра выделяют 2-карбэтоксиамино-4,6-диметокси-3,7-диметилкумарон (**XI**), выход 4 *г*, т. пл. 150—151° (из сп. или бзл.). Р-р 1 *г* **XI** в 20 *мл* CH_3COOH + 10 *мл* HJ (*d* 1,7) кипятят 1,5 часа, получают 4,6-диметокси-3,7-диметилкумаранон-2 (**XII**), выход 0,5 *г*, т. пл. 125° (из сп.). При омылении 0,8 **XI** KOH в кипяще карбитоле выход **XII** 0,5 *г*. В р-р 1 *г* **XII** в 10 *мл* CH_3COOH + 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ быстро вводят BF_3 (из 40 *г* KBF_4). Через 40 мин. прибавляют 200 *мл* воды, осадок растворяют в эфире, из которого получают 5-ацетил-4-метокси-6-окси-3,7-диметилкумаранон-2 (**XIII**), выход 0,4 *г*, т. пл. 127° (из сп.). Р-р 0,2 *г* **XIII** в C_6H_6 + 0,5 *г* MgJ_2 упаривают и остаток нагревают 40 мин. при 180°, экстрагируют горячей разб. H_2SO_4, при охлаждении р-ра получают **I**, т. пл. 212° (из CH_3OH). Ацетилируя **I** (см. Ann., 1941, 546,1), получают ацетокси-7-ацетил-6-окси-3,5-диметилкумаранон-2, т. пл. 189—190° (из CH_3OH). 0,2 *г* **I**, 0,1 *мл* CH_3J, 0,5 *г* K_2CO_3 и 50 *мл* ацетона кипятят 4 часа, получают 7-ацетил-4-метокси-6-окси-3,5-диметилкумаранон-2 (**XIV**), т. пл. 178° (из CH_3OH). Высушенный в вакууме при 150° (4 часа) 3-хлор-5,7-диокси-4,8-диметилкумарин нагревают с 7 *г* $C_6H_5CH_2Br$ и 6 *г* K_2CO_3 в 150 *мл* ацетона 10 час., получают 5,7 дибензилокси-3-хлор-4,8-диметилкумарин (**XV**), т. пл. 220—221° (из сп.). 4 *г* **XV** и 1,2 *г* KOH в 30 *мл* карбитола кипятят 5 мин., подкисляют HCl (к-той), получают гидрат 4,6-дибензилокси-3,7-диметилкумариловой к-ты (**XVI**-к-та), выход 3 *г*, т. пл. 210° (разл., из диоксана); метиловый эфир (**XVII**), т. пл. 116—118° (из CH_3OH). 13 *г* **XVII** и 6 *мл* 90%-ного $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ в 100 *мл* карбитола кипятят 2 часа, получают гидразид **XVI** (**XVIII**), выход 12 *г*, т. пл. 170° (из сп.) 4 *г* **XVIII** в 70 *мл* CH_3COOH обрабатывают р-ром 0,7 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, получают азид **XVI** (**XIX**). 2 *г* **XIX** кипятят в 15 *мл* спирта, после очистки и хроматографирования C_6H_6-р-ра на Al_2O_3 получают 4,6-дибензилокси-2-карбэтоксиамино-3, 7-диметилкумарон (**XX**), выход 0,9 *г*, т. пл. 144° (из сп.). 4 *г* **XIX**, 1,1 *г* $C_6H_5CH_2OH$ и 40 *мл* толуола осторожно нагревают до начала выделения газа и затем кипятят 2 часа, фильтруют, упаривают в вакууме, получают 4,6-дибензилокси-2-карбобензилоксиамино-3,7-диметилкумарон, выход 2,9 *г*, т. пл. 136°, и вторично т. пл. 144° (из сп.). 1 *г* **III**, 1,4 *мл* **II** в 8 *мл* $CHCl_3$, содержащего следы H_2SO_4, оставляют на 5 дней, получают **IV**, выход 0,3 *г*, т. пл. 222° (разл., из диоксана); диметиловый эфир, т. пл. 150—151°. 2 *г* **VII**, 2 *г* **V** и 10 *мл* CH_3COOH выдерживают 12 час. при 100°, прибавляют воду, получают этиловый эфир ди-(2,4,6-триметоксифенил)-уксусной к-ты (**XXI**-к-та), выход 1,1 *г*, т. пл. 158—159,5° (из сп.). 2 *г* **V**, 2 *г* **VII**

в CH_3OH кипятят 16 час., получают метиловый эфир XXI, выход 1,3 *г*, т. пл. 147—148° (из бзн.). 1,8 *г* VI, 1,5 *г* VII и 10 *мл* CH_3COOH оставляют на 5 час. при ~20°, получают гидрат 7-ацетил-4,6-диокси-5-метил-3-(3′-ацетил-5′-метил-2′,4′,6′-триоксифенил)-кумарона-2, выход 0,9 *г*, т. пл. 262° (разл.); пентаацетат, т. пл. 232° (разл., из разб. CH_3COOH). А. Г.

9971 Д. Диметилен-*d*-глюкоза Лобри де Брюна и монометилен-*d*-глюкоза Б. Толленса. Рейнхард (Die Dimethylen-*d*-glucose Lobry de Bruyn's und die Monomethylen-*d*-glucose von B. Tollens. Reinhard Hans. Diss., Naturwiss.-math. F., Heidelberg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 227 (нем.)

9972 Д. Перевод L-арабита в 2-дезокси-L-галактоновую кислоту. Пахали (Die Überführung von L-Arabit in 2-Desoxy-L-galactonsäure. Pachaly Heinz. Diss., Phil. F. Kiel, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 5, 362 (нем.)

9973 Д. Реакции в пиридине и попытки синтеза глюкозидов с пиридиновыми основаниями. Доппштадт (Reaktionen in Pyridin und Glucosidsyntheseversuche mit Pyridinbasen. Doppstadt Adolf. Diss., Math.-naturwiss. F., Bonn, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 222 (нем.)

9974 Д. Введение кислородной функции к 11 углеродному атому стероидов. Менцель (Einführung einer Sauerstoffunktion an das Kohlenstoffatom 11 der Steroide. Menzel Karl-Heinz. Diss. Techn. H., Braunschweig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1588 (нем.)

9975 Д. К исследованию алкалоидов *Lupinus perennis*. Шефер (Zur Kenntnis der Alkaloide der perennierenden Lupine (*Lupinus perennis* var. polyphyllus). Schaefer Heino. Diss. Math.-naturwiss. F. Bonn, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1591 (нем.)

9976 Д. Синтез 4-лупинина и аллолупинина. Мюллер (Die Synthese des 4-Lupinins Allolupinins. Müller Erich. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 19, 1589 (нем.)

9977 Д. Кромицин, не содержащий азота продукт разложения антибиотика пикромицина. Штруфе (Kromycin, ein stickstoffreies Abbauprodukt des Antibioticums Pikromycin. Strufe Reimer. Diss., Math.-naturwiss. F., Göttingen, 1953), Dtsch. Nationalbiliorg., 1955, **B**, № 1, 74 (нем.)

9978 Д. Выделение, производство и химическая обработка актиномицинового красителя. Линге (Die Isolierung, Produktion und chemische Bearbeitung eines Actinomycinfarbstoffes. Linge Hermann. Diss. Math.-naturwiss. F., Göttingen, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 70 (нем.)

9979 Д. Разделение рацематов эфиров аминокислот. Хербст (Über die Racemattrennung von Aminosäureestern. Herbst Otto. Diss., Math.-naturwiss. F., Halle, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 67 (нем.)

9980 Д. О влиянии алифатических и ароматических заместителей на способность образования комплексов имидазолов с гемином. Шуберт (Über den Einfluß aliphatischer und aromatischer Substituenten auf die Komplexbildungsfähigkeit des Imidazols mit Hämin. Schubert Hermann. Diss., Math.-naturwiss., F., Halle, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 74 (нем.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 9782. Терпены 1075!, 11049, 11050. Стероиды 10965—10971, 10973, 10974. Алкалоиды 3602Бх, 3604Бх, 4026Бх. Витамины 3104Бх, 3105Бх, 3122Бх, 3127—3130Бх, 3155Бх, 3156Бх, 3196Бх, 3298Бх, 3309Бх, 3326Бх. Антибиотики 10917—10919, 10933, 10980—10984; 3138Бх, 3139Бх, 3161Бх, 3210Бх 3472—3476Бх, 3488—3492Бх, 3524Бх, 3567Бх. Аминокислоты и белки 9584, 10722, 10938, 3213Бх, 3367Бх, 3567Бх. Др. природн. в-ва 10833, 10920, 10921, 10964, 10985, 3239Бх, 3572Бх, 3663Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

9981. Образование и свойства полимерного углерода. Уинслоу, Бейкер, Пейп, Матрейек (Formation and properties of polymer carbon. Winslow F. H., Baker W. O., Pape N. R., Matreyek W.), J. Polymer Sci., 1955, 16, № 82, 101—120 (англ.; резюме франц., нем.)

При постепенном нагреве совместного полимера дивинилбензола (48%) и этилвинилбензола, полученного полимеризацией соответствующих мономеров в суспензии, до 1000° и выше в вакууме выход углерода составляет ~ 6% от веса взятого полимера, причем, вследствие частичного сохранения при пиролизе углеродного скелета полимерных молекул, образующиеся углеродные частички имеют форму исходных полимерных частиц. Предварительное окисление (до содержания 18% O) или хлорирование (до 40% Cl) полимера повышает выход углерода в ~8 раз, что авторы объясняют разрушением при окислении или хлорировании части алифатич. группировок полимера и увеличением числа поперечных связей. При пиролизе окисленного полимера вес и объем частиц уменьшаются на ~ 50%, в то же время их плотность (в He) увеличивается в ~ 2 раза. Этот факт, а также данные о величине уд. поверхности частиц 1400 $м^2/г$ (из данных о сорбции He) указывают на высокую микропористость образующихся углеродных частиц. Интенсивное газовыделение (H_2, CO, CO_2, CH_4) при пиролизе наблюдается только при т-рах < 600—700°. При более высоких т-рах кол-во выделяющихся газов резко уменьшается; одновременно уменьшаются парамагнитное резонансное поглощение (в ~ 10 раз) и уд. сопротивление (до 10^6 *ом см*) частиц. Рентгенограммы углеродных частиц при т-рах 700° и выше становятся все менее диффузными, однако полной графитизации не удается достигнуть, вследствие наличия поперечных связей, даже при нагреве до 2400°. А. П.

9982. Конформационные изменения белков. Ламри, Эйринг (Conformation changes of proteins. Lumbry Rufus, Eyring Henry), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 2, 110—120 (англ.)

На основе литературного материала обсуждается модель глобулярных белков, согласно которой макромолекула состоит из полипептидных цепей, способных путем складывания или сворачивания (на себя) образовывать вторичные структуры, скрепленные водородными связями. Эти вторичные структуры, в свою очередь складываясь или свертываясь, образуют жесткую структуру 3-го порядка (глобулу), скрепленную за счет взаимодействия боковых цепей аминокислотных остатков. Приложения модели к описанию различных морфологич. (по терминологии авторов — трансформационных) р-ций глобулярных белков производятся

с учетом допустимых энергетич. состояний глобул и возможных р-ций денатурации (последние определяются как изменение конформации). Следует различать простые трансконформации, затрагивающие лишь единичные связи, и значительно более существенные кооперативные трансконформации, при которых происходят глубокие морфологич. изменения вторичной или третичной структур. Обратимую термич. денатурацию следует представлять при этом как изменение третичной, а необратимую — как изменение вторичной структуры. Подобные процессы представляют некоторую аналогию с фазовыми переходами 2-го и высших порядков в твердых телах. Рассмотрен механизм действия денатурирующих агентов (детергенты, мочевина) и приведены примеры нескольких конформационных состояний в некоторых кристаллич. белках. Рассматривается механизм трансконформации; по аналогии с «диффузионным сегментом» (из полимерной терминологии) определяется «реакционный сегмент» белка как та часть макромолекулы, которая входит в активированный комплекс для данной р-ции (т. е. можно говорить о реакционном сегменте для трансконформации и каталитич. функции, иммунологической активности и т. д.). Обсуждается роль ионизованных групп в реакционном сегменте. На основании проведенного анализа авторы высказывают предположение, что энзиматич. активность, обратимая денатурация и связывание ионов являются различными проявлениями одного и того же свойства белков. С. Ф.

9983. **Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами в целлюлозных волокнах и его объяснение.** **Херманс, Вейдингер** (Remarks on the small angle scattering of cellulose fibers and its interpretation. Hermans P. H., Weidinger A.), J. Polymer Sci., 1954, 14, № 76, 405—407 (англ.)

Авторы исходят из предположения о наличии в волокнах целлюлозы пластинчатых частиц, расположенных параллельно друг другу на расстоянии D. Различные типы эксперим. кривых рассеяния под малыми углами могут быть классифицированы по изменчивости периода между отдельными структурными элементами ϑ : $\vartheta = \Delta/D_0$(D_0— среднее расстояние между частицами, Δ — среднее отклонение от среднего значения периода). Если величина $\vartheta < 0,45$, то кривая рассеяния имеет максимум; при $\vartheta \approx 0,5-0,6$ имеются точки перегиба, и при $\vartheta > 0,7$ кривая монотонно убывает. Кривые рассеяния для целлюлозы Fortisan, обработанной 2 н. HCl при комнатной т-ре, имеют максимум, относящийся к периоду 80±4 А. Резкость максимума увеличивается с увеличением времени гидролиза. Подробные результаты получены с вискозным текстилем, обработанным 2 н. HCl при 100° в течение различного времени. Кривые рассеяния необработанной вискозы монотонно убывают. После 7-минутной обработки на кривой возникает точка перегиба, а после 10-минутной — небольшой максимум, соответствующий периоду 80 А. Высушивание целлюлозы Fortisan приводит к исчезновению максимума на кривых рассеяния, что авторы объясняют соединением отдельных структурных элементов в большие агрегаты нерегулярных размеров и формы. Б. Л.

9984. **Электронномикроскопическое и рентгенографическое изучение суперполиамидных нитей. Сравнение тонкой структуры нитей суперполиамида и вискозного шелка.** **Риби, Нурлинг** (Elektronenmikroskopische und röntgenographische Studien an Superpolyamidfäden. Beziehungen zwischen dem Feinbau der Superpolyamidfäden und dem der Viscoseseide. Ribi Edgar, Norling Annalisa), Arkiv kemi, 1954, 7, № 5, 417—426 (нем.)

Нити суперполиамидов (СПА) и другие объекты для подготовки к электронномикроскопич. исследованиям подвергались предварительной механич. обработке и дополнительно расщеплялись действием интенсивного ультразвукового поля. Приведенные фотографии (21000×) свидетельствуют о том, что нити СПА, полученные из конденсата ε-аминокапроновой к-ты вытягиванием на холоду, представляют собой агрегаты из дискретных субмикроскопич. фибрилл толщиной ~100 А. Такую же картину дают и дефибриллированные нити найлона и аналогично обработанные лентообразные обрывки древесной целлюлозы, а также нити, полученные из застывших расплавов ε-аминокапроновой к-ты, вытянутые при нагревании. Однако рентгенографич. исследования этих нитей показали, что здесь кристаллич. области, в отличие от нитей СПА, вытянутых из конденсата, располагаются лишь частично вдоль оси волокна, а остальные рассеяны беспорядочно. На дебаеграммах тех и других нитей, растертых в порошок, не обнаружено различия в степени кристалличности. Автор отмечает сходство нитей из застывших расплавов СПА с нитями вискозного шелка, полученными из 1%-ного р-ра целлюлозы. И в том и в другом случаях, относительно слабый эффект ориентации оказывается все же достаточным для построения элементарных фибрилл. Исследованы также нити СПА, полученные из 0,5—1,0%-ных р-ров в *м*-крезоле, представляющих собою молекулярно-дисперсные системы (что подтверждается осмотич. и вискозиметрич. определениями мол. веса). Тонкая структура этих нитей оказалась не отличной от исходного продукта. Все эти данные приводят авторов к предположению, что и в регенерированной целлюлозе кристаллич. области обязаны своим происхождением не остаткам первичной структуры нативного волокна, а возникновению мицеллярной структуры при осаждении целлюлозы из ее истинных р-ров. На одной из фотографий среди элементарных фибрилл целлюлозы рассеяны частицы мозаичного табачного вируса. Сравнивая их размеры, можно заключить, что фибриллы целлюлозы тоньше 150 А и, следовательно, тоньше, чем «микрофибриллы» (Frey-Wyssling A., Makromolek. Chem., 1951, 6, 7). Дискретные субмикроскопич. фибриллы обнаружены и в полиэтилене. Повидимому, они образуются из линейных молекул в процессе кристаллизации. С. Г.

9985. **К инфракрасной спектроскопии аминокислот. III. Простой метод определения длины цепи пептидов.** **Шидт, Рестле** (Zur Infrarot-Spektroskopie von Aminosäuren. III. Mitteilung: Eine einfache Methode zur Bestimmung der Kettenlänge von Peptiden. Schiedt Ulrich, Restle Heinz), Z. Naturforsch., 1954, 9b, № 3, 182—186 (нем.)

При исследовании 13 динитрофенилпептидов различного мол. веса и строения цепи с помощью ИК-спектроскопии было установлено, что, зная оптич. плотности D_A полосы A у 6μ, соответствующей амидным группам —C=O—, и D_B полосы B у 7,5 μ, соответствующей симметричным валентным колебаниям остаточных групп NO_2, можно определить мол. вес различных пептидов. Число кислотных групп z равняется $5,51q-1$, где $q = D_A / D_B$. Для исследованных образцов с z от 2 до 15 эксперим. значение и значение, определенное из ф-лы, совпадают в пределах нескольких процентов. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 18663. Е. П.

9986. **О межмолекулярных расстояниях в кристаллическом каучуке.** **Китайгородский А. И., Мнюх Ю. В.**, Ж. физ. химии, 1955, 29, № 3, 584

Подвергнута геометрич. проверке предложенная ранее (РЖХим, 1955, 48665) структура кристаллич. каучука, для чего был проведен расчет пространственных координат атомов H молекул, составляющих элементарную кристаллич. ячейку. На основании расчета

сделан вывод о неправильности предложенной модели. Ю. Л.

9987. Эбуллиоскопическое определение молекулярного веса гемиколлоидных полистиролов и полиметакрилатов по новому методу и связь между характеристической вязкостью и молекулярным весом. Шён, Шульц (Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen an hemikolloiden Polystyrolen und Polymethacrylaten nach einem neuen Verfahren und die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht. Schön K. G., Schulz G. V.), Z. Phys. Chem., 1954, **2**, № 3—4, 197—214 (нем.)

Предложена новая методика эбуллиоскопич. определения мол. весов полимеров, принцип которой состоит в том, что при помощи дифференциальной термопары определяется разность т-р кипения р-ра и р-рителя. Описан прибор и методика работы на нем. Эбуллиоскопически и криоскопически определенные мол. веса совпадают удовлетворительно. Метод применим до мол. весов 20 000. Мол. веса 4 фракций полистирола и полиметилметакрилата сопоставлены со значениями характеристич. вязкости в бензоле. Из зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для полиметилметакрилата, построенной на основании собственных и литературных данных, следует, что величина a в выражении $[\eta] = KM^a \leqslant 0{,}5$ для мол. весов $\sim$20 000 и далее возрастает до 0,76; последнее значение сохраняется вплоть до мол. весов порядка 10^7. Полученные данные противоречат общепринятым представлениям о том, что для малых мол. весов $a = 1$ и по мере роста мол. весов приближается к 0,5. Авторы отмечают, что такой характер изменения вязкости может быть гидродинамически обоснован. Ю. Л.

9988. Молекулярный вес, молекулярно-весовое распределение и молекулярный размер нативного декстрана. Аронд, Франк (Molecular weight, molecular weight distribution and molecular size of native dextran. Arond Lester H., Frank Peter H.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 11, 953—957 (англ.)

Мол. веса и размеры 12 фракций нативного декстрана исследовались по вязкости и рассеянию света в водн. р-рах, а разветвленность оценивалась по отношению χ 1,6 связей ко всем прочим связям, которое определялось периодатным окислением. Для 10 основных фракций средневесовой мол. вес $\overline{M}_w$ изменяется в пределах от 60 до $1{,}26 \cdot 10^7$, характеристич. вязкость $[\eta]$ от 198 до 86 $см^3/г$ и z-среднеквадратичный радиус от 29 до 570 A. Разветвленность увеличивается с ростом мол. веса: для 1-й (самой тяжелой) фракции $\chi = 6$, а для 10-й 35, что отражается на форме кривой $\lg[\eta] = f(\lg \overline{M}_w)$, которая характеризуется начальным наклоном 0,29 и конечным 0,13; ослабление зависимости $[\eta]$ от $\overline{M}_w$ связано с (относительным) уменьшением эффективного гидродинамич. объема по мере увеличения степени разветвленности. Данные по вязкости не укладываются в рамки теории Флори; в частности универсальный множитель Φ оказывается зависящим от M, возрастая от 4-й к 10-й фракции в 3 раза. Авторы полагают, что это вызвано, во-первых, большой полидисперсностью фракций (благодаря чему подстановка в ф-лу Флори средневесового мол. веса и z-среднего радиуса приводит к существенным искажениям) и, во-вторых, наличием зависимости χ от $\overline{M}_w$. Зависимость z-среднеквадратичного радиуса от $\overline{M}_w$ в общем аналогична зависимости вязкости от $\overline{M}_w$ и существенно отличается от зависимости для гипотетич. линейного 1,6 полимера с фракциями того же мол. веса. Полидисперсность отдельных фракций оценивалась методом Бенуа (РЖХим, 1955, 45643); в пределе при $M^{-1} \to \infty$ $\overline{M}_z / \overline{M}_w = 1{,}8$ ($\overline{M}_z$ — z-средний мол. вес), что указывает на большую неоднородность; так как при $M^{-1} \to \infty$ линейность фракций возрастает, величина 1,8, по мнению авторов, ближе всего подходит к истинной характеристике полидисперсности всех фракций (поскольку при этом исключаются эффекты разветвленности, которые трудно отделить от эффектов полидисперсности). С. Ф.

9989. Вязкость водных растворов сульфата калийцеллюлозы в присутствии других электролитов. Тераяма (Viscosities of agueous solutions of potassium cellulose sulfate in the presence of other electrolytes. Terayama Hiroshi), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 8, 575—590 (англ.; резюме франц., нем.)

Получены эмпирич. ур-ния для $\eta_{уд}/c$ р-ров сульфата калийцеллюлозы (I) в присутствии KCl, HCl, $BaCl_2$ и цетилтриметиламмонийбромида: $\eta_{уд}/c = [A/(1 + B\sqrt{C}) + D](1 - 1/[a + b(c^{\psi}/n^{\Phi})])$, где $A, B, D, a, b, \psi, \Phi$ — опытные константы. Первый член ур-ния выражает приведенную вязкость водн. р-ра I в отсутствие электролитов, второй — является поправочным фактором, обусловленный присутствием электролитов. Первый член быстро увеличивается при разбавлении р-ров I, в то время как второй — уменьшается. Г. А.

9990. Полипептиды. II. Конфигурация полимеров γ-бензилового эфира l-глутаминовой кислоты в растворе. Доти, Холцер, Брадбери, Блаут (Polypeptides. II. The configuration of polymers of γ-benzyl-l-glutamate in solution. Doty Paul, Holtzer A. M., Bradbury J. H., Blout E. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4493—4494 (англ.)

Методами ИК-спектров, светорассеяния и измерения характеристич. вязкости р-ров полимеров γ-бензилового эфира — l-глутаминовой к-ты (I) показано, что α-конфигурация цепей (спиральная, с внутримолекулярными связями) и β-конфигурация (вытянутая, с межмолекулярными связями), известные для твердых полипептидов (Pauling L., Corey R., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1951, **37**, 271), при известных условиях сохраняются и в р-рах. Стабильной формой полимеров I высокого мол. веса в слабовзаимодействующих р-рителях (типа $CHCl_3$) является α-конфигурация, и макромолекулы в р-ре имеют форму жестких палочек. В сильновзаимодействующих р-рителях типа дихлоруксусной к-ты, независимо от мол. веса, имеет место типичная для линейных полимеров конфигурация статистич. клубка, обусловленная в основном сильной гидратацией. В случае слабых р-рителей и очень коротких цепей (со степенями полимеризации порядка 10) возможны две формы макромолекул. Наряду с характеристич. частотой амидной связи C=O 1628 $см^{-1}$, типичной для β-конфигурации, наблюдается дополнительная полоса, обусловленная также связью C=O, но положение которой зависит от характера р-рителя. Очевидно, эта полоса соответствует сольватированной форме макромолекул, в которую, по мере разбавления, постепенно переходит β-форма. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 34618. Г. Р.

9991. Исследования денатурированных белков методом ориентации в потоке. V. Бычий сывороточный альбумин. Фостер, Самса, Ханна (Streaming orientation studies on denatured proteins. V. Bovine serum albumin. Foster Joseph F., Samsa Edward G., Hanna Frederick G.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6044—6049 (англ.)

Метод двулучепреломления в потоке был применен для исследования денатурации бычьего сывороточного

альбумина при различных условиях. Тепловая денатурация в кислых или щел. водн. р-рах приводит к умеренному двулучепреломлению, повидимому, в основном за счет агрегации, на что указывалось ранее (Joly M., Barbu E., Bull. Soc. chim. biol., 1949, **31**, 1642; 1950, **32**, 908). Образцы, денатурированные в присутствии 80% глицерина, характеризуются сравнительно большой константой вращательной диффузии Θ, что исключает заметную агрегацию или развертывание глобул. Значения Θ после денатурации не претерпевают серьезных изменений при введении в р-р ионов детергентов. Денатурация HCl-гуанидином или гуанидинтиоцианатом при 37° приводит к измеримому, но относительно слабому двулучепреломлению в потоке. В щел. р-рах и при отсутствии буферных ионов гуанидинтиоцианат (3,0 *M*) в известной мере ослабляет агрегацию. Способность каприлатов ослаблять или модифицировать денатурацию, указанная в некоторых работах, обнаружена не была, за исключением случаев, когда белок подвергался длительному воздействию каприлатных ионов до начала денатурации. Авторы приходят к выводу, что для исследованного белка первичным денатурационным процессом является расширение (набухание) глобул, а не развертывание, обнаруженное в случае яичного альбумина в предыдущих работах этой серии. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 9308. С. Ф.

9992. Влияние межмолекулярного взаимодействия на кинетику набухания каучуков. Г у л ь В. Е., Ш в а р ц А. Г., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 1, 24—30

Изучалась кинетика набухания вулканизатов НК в метилэтилкетоне (**I**), C_2H_5OH и CH_3OH и вулканизатов бутадиенстирольного и бутадиеннитрильного каучуков в дибутилфталате при 20—60° весовым методом. Время достижения равновесной степени набухания вулканизата НК уменьшается в ряду **I**, C_2H_5OH, CH_3OH. Плотности уд. когезионных энергий вулканизата НК, **I**, C_2H_5OH, CH_3OH, определенные по методу Джи, равны соответственно 65,5; 85; 161 и 206 *кал/см*³. Уменьшение различия плотностей уд. когезионных энергий смешивающихся компонентов при одинаковом характере взаимодействия сопровождается увеличением относительной скорости набухания. С повышением т-ры относительная скорость набухания увеличивается тем сильнее, чем меньше разница в характере сил межмолекулярного взаимодействия (больше значения степени набухания). И. Т.

9993. Взаимная диффузия полиизобутилена и циклогексана. К е л л и, Х а т ч е н (Interdiffusion of polyisobutylene and cyclohexane. K e l l y J., H u t c h e o n A. T.), Canad J. Chem., 1955, **33**, № 3, 562—565 (англ.)

Определен коэфф. диффузии D_A для полиизобутилена в циклогексане при 30°. Измерения производились для образца мол. веса 86 700 по значениям градиента показателей преломления и коэфф. рассчитывался по методу, предложенному ранее (Lamm O., Nova Acta Regial Soc. Sci. Upsaliensis, 1937, 10 (4), 6). Из соотношения $Y = (1 + 2\Gamma_2 c + 3\Gamma_3 c^2)/D = (1 + K_s c)/D_0$ (где Γ_2 и Γ_3 — вириальные коэфф. осмотич. давления, c — конц-ия, D_0 — коэфф. диффузии при бесконечном разбавлении и K_s — константа, определяемая из седиментации) по зависимости $Y = f(c)$, принимая $\Gamma_2 = 0{,}63$ и $\Gamma_3 = {}^5/_8\,\Gamma_2^2$ или $\Gamma_3 = {}^1/_4\,\Gamma_2^2$, авторы определили величину D_0, равную $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*. Полученное значение хорошо совпадает с вычисленным по ур-нию Флори с использованием его данных. Сопоставление расчетных величин K_s / D_0 с определенными из наклона кривой $Y = f(c)$ показало, что имеется хорошее совпадение при значении $\Gamma_3 = {}^1/_4\,\Gamma_2^2$, которое авторы считают более правильным значением для третьего вириального коэфф., чем $\Gamma_3 = {}^5/_8\,\Gamma_2^2$. Ю. Л.

9994. Термодинамическая теория деформации высокоэластических материалов. Б а р т е н е в Г. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1953, **25**, № 2, 225—234

При определенных условиях деформацию резины можно считать обратимой и применить термодинамич. анализ. Находится выражение для виртуальной работы однородной деформации кубика единичной массы, причем тензор деформации считается приведенным к главным осям. Из приложенных напряжений выделяется гидростатич. давление p. Для простоты рассматривается только одномерное растяжение. В этом случае для виртуальной работы получаем $\delta A = pdV - V_0 f d\lambda - V_0 f\lambda\beta dT + V_0 f\lambda k dp$ (V_0 — объем в недеформированном состоянии; f — условное напряжение, определенное как сила, отнесенная к единице площади поперечного сечения в недеформированном состоянии; $\lambda = L/L_0$ — кратность растяжения, L и L_0 — длины деформированного и недеформированного образцов; β — коэфф. линейного теплового расширения; k — коэфф. «линейного» сжатия). Далее вводятся отнесенные к единице массы энтропия $S^* = S + S_1$, энергия $U^* = U + U_1$ и объем $V^* = V + V_1$ и получаются соотношения: $(\partial S / \partial\lambda)_{p,T} = -(\partial V_0 f / \partial T)_{p,\lambda}$; $(\partial S_1 / \partial\lambda)_{p,T} = \beta(\partial a / \partial\lambda)_{p,T}$; $(\partial V / \partial\lambda)_{p,T} = (\partial V_0 f / \partial p)_{T,\lambda}$; $(\partial V_1 / \partial\lambda)_{p,T} = k(\partial a / \partial\lambda)_{p,T}$; $V_0 f = (\partial U / \partial\lambda)_{p,T} - T(\partial S / \partial\lambda)_{p,T} + p(\partial V / \partial\lambda)_{p,T}$; здесь $a = V_0 f\lambda$. Величины U_1, S_1, V_1 связаны сжимаемостью и тепловым расширением образца и исчезают при $k = \beta = 0$. Первый член в правой части последнего равенства представляет энергетич., а второй энтропийную составляющую упругой силы. По аналогии с идеальным газом условия $(\partial V / \partial\lambda)_{p,T} = 0$ и $(\partial U / \partial\lambda)_{p,T} = 0$ называются условиями идеальности резины. Справедливость первого условия идеальности следует из экспериментально установленного соотношения $(\partial V^* / \partial\lambda)_{p,T} = 0$ и малости V_1. Для проверки второго условия идеальности получено соотношение: $(\partial U / \partial\lambda)_{p,T} = V_0 f - T(\partial V_0 f / \partial\lambda)_{p,\lambda}$, где в правой части стоят экспериментально определимые величины. В работе Г. М. Бартенева (Коллоид. ж., 1950, **12**, 241; 1951, **13**, 223) было показано, что некристаллизующаяся незагруженная резина ведет себя как идеальная почти до разрыва. Показано далее, что полученное в других работах условие идеальности резины $(\partial U^* / \partial L)_{p,T} = 0$ неточно. Для идеальной резины получено ур-ние состояния в виде: $f = T\varphi(\lambda) / V_0(p, T)$, где $\varphi(\lambda)$ находится из опыта или методами статистич. физики. Отмечается, что явление термоэластич. инверсии вызвано тепловым расширением в противоположность мнению, что оно вызвано тем, что малые деформации резины не являются высокоэластическими. Указано, что явление термич. инверсии может быть объяснено необратимостью быстрых адиабатич. деформаций резины. Т. Х.

9995. Степень ориентации макромолекул в синтетических волокнах. К у м м (Studien über die Orientierungsverhältnisse in einigen synthetischen linearen Hochpolymeren. K u m m A l f r e d W.), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, **5**, № 11, 497—501 (нем.)

На самопишущем динамометре сняты кривые деформаций: общей и пластической деформации для перлона, орлона, шерсти, вискозного шелка, натурального шелка и дакрона, и для всех волокон вычислена доля эластичной деформации (E). Так, напр., доля эластичной деформации для перлона равна 78,2±4,5%. При многократных нагрузках и разгрузках доля эластичной деформации снижается, напр., для полиакрилонитрилового волокна на 24%. Термообработка синтетич.

волокон сильно влияет на E. Для полиакрилонитрилового волокна, вытянутого в 4 раза при 150°, E возрастает от 49,5 до 62,0%. То же волокно после 50 мин. выдерживания при 160° в натянутом состоянии имеет $E = 65{,}5\%$, а при таком же прогреве в свободном состоянии $E = 45{,}7\%$. Для перлона термообработка приводит к таким же результатам: после вытяжки в 4 раза перлон имеет $E = 78{,}2\%$. После прогрева при 100° в натянутом состоянии величина E растет до 88,8%. Но прогрев этого же волокна при 150° с вытяжкой в 4,5 раза приводит к дезориентации и величина E падает до 74,6%, так как при 150° перлон частично течет. Прогрев перлона при 100° в свободном состоянии приводит к снижению E до 67,8%. А. Б.

9996. **Термические и упругие свойства α-кератина.** Булл (Thermal and elastic properties of α-keratin. Bull Henry B.), J. Phys. Chem., 1954, 58, № 2, 101—103 (англ.)

Коэффициент упругости G, относительное изменение объема δV и энергия активации спада напряжения E волоса человека измерялись в функции относительного удлинения δL. При 25° обнаружены чрезвычайно острые максимумы G, соответствующие удлинениям порядка 5 и 25%. При 85° первый максимум, сохраняя остроту, становится вдвое слабее, тогда как второй крайне размазывается и смещается в сторону бóльших δL. δV при 25° проходит через минимум при 5%-ном удлинении и через максимум при 30%-ном. Острые максимумы E имеют место при 5%-ном и 20%-ном удлинениях. Не исключено, что 2-й максимум на кривых для G связан с началом разрушения коры. В целом же все кривые указывают на наличие двух структурных переходов при растяжении волоса. Первый, в конце области действия закона Гука, соответствует распрямлению частично свернутых или сложенных пептидных цепей, а второй (при 20—30%-ных удлинениях) — конверсии частично сложенных цепей в структуру α-кератина. В этом смысле растяжение напоминает «механическую денатурацию». Однако действие обычных денатурирующих агентов (мочевина, детергенты) не изменяет существенным образом упругие свойства волоса. На основании этого автор высказывает предположение, что стабилизирующим фактором, обусловливающим упругие свойства волоса, являются не водородные, а дисульфидные связи между смежными пептидными цепями и что последние образовались в результате окисления SH-групп цистина в процессе роста волоса. Первоначально в волосяном мешочке существует обычная α-спиральная структура, которая, однако, в дальнейшем деформируется за счет S—S-связывания, приводя к более сложным складчатым конфигурациям. При растягивании этот процесс частично протекает в обратном направлении. С. Ф.

9997. **Исследование релаксационных процессов в поливинилацетате при температурах ниже температуры размягчения.** Веселовский П. Ф., Слуцкер А. И., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 5, 939—942

Определены зависимости диэлектрич. постоянной ε и тангенса угла диэлектрич. потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ от частоты и т-ры для двух образцов поливинилацетата (I) различной технологии приготовления. Измерения выполнены в интервале т-р от —150° до +20° и диапазоне частот 50—10^{10} *гц*. Исследовалось также влияние пластификации полярным и неполярным пластификаторами и сшивки полярных радикалов на диэлектрич. потери I. Пластификация и сшивка практически не влияют на положение максимума $\mathrm{tg}\,\delta$ по частоте, но с ростом конц-ии пластификатора потери в области максимума затушевываются низкочастотными потерями. На основании полученных данных построена зависимость $\lg\nu$, где ν — частота, при которой наблюдается максимум $\mathrm{tg}\,\delta$, от обратной т-ры. Линейность данной зависимости выполняется в широком интервале т-р. Экстраполяцией зависимости $\lg\nu$ от $1/T$ на $1/T = 0$ определены величины τ_0 и ΔU, определяющие наивероятнейшее время релаксации в соответствии с ур-нием $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$. τ_0 найдено равным 10^{-13} и энергия активации ΔU 8,6 *ккал/моль*. Величина ΔU практически не зависит от наличия в I пластификатора. Ю. Л.

9998. **Влияние молекулярного веса и степени сшитости на удельный объем и температуру стеклования полимеров.** Фокс, Лошак (Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers. Fox T. G., Loshaek S.), J. Polymer Sci., 1955, 15, № 80, 371—390 (англ.; резюме франц., нем.)

Выведены ур-ния, связывающие уд. объем полимера v, т-ру T и мол. вес M в полимергомологич. ряду через параметры, вычисляемые из структуры полимера и $v - T$-кривых для жидкого мономера и жидкого полимера бесконечно большой длины цепи ($P = \infty$). Ур-ния применимы только для жидкого полимера в равновесном состоянии. v полимера со степенью полимеризации P дается ур-нием: $v(P) = v_0(\infty) + \alpha_\infty T + (m + m_e)(\Delta\alpha T + \Delta v_0)/M$, где $v_0(\infty)$ — экстраполированный на 0°K уд. объем и α_∞ — температурный коэфф. зависимости $v - T$ для полимера с $P = \infty$; $v_0(1)$ и $\alpha(1)$ то же для мономера; $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_\infty$; $\Delta v_0 = v_0(1) - v_0(\infty)$; m — мол. вес звена и m_e — мол. вес двух конечный групп полимерной цепи. Зависимость т-ры стеклования (T_g) от M дается выражением: $T_g = T_g(\infty - (m+m_e)[\Delta\alpha T_g(\infty) + \Delta v_0][\alpha_\infty - B + (m+m_e)\Delta\alpha M^{-1}]^{-1}/M$, где $T_g(\infty)$ — т-ра стеклования полимера с $P = 0$ и B — константа. При высоких M это выражение дает линейную зависимость T_g от $1/M$. Уд. объем полимера при наличии поперечных связей дается ур-нием: $v(\rho, M) = v_0(\infty) + \alpha_\infty T + m(\Delta\alpha T + \Delta v_0)M^{-1} - [\Delta\alpha_x T + \Delta v_0(x)]m_x\rho$ и T_g для высоких M и низких ρ выражением: $T_g = T_g(\infty) - K/M + K_x\rho$, где ρ — число узлов на 1 *г* «сшитого» полимера, m_x — мол. вес двух атомов, исключенных из цепи при образовании узла, $\Delta v_0(x) = v_0(x) - v_0(\infty)$, где $v_0(x)$ — экстраполированное на 0°K значение $v_x = v_x/m_x$ (v_x — контракция объема при образовании одного узла), $\Delta\alpha_x = \alpha_x - \alpha_\infty$, где $\alpha_x = dv(x)/dT$ и K и K_x — константы, зависящие от $m_e, m_x, \alpha_x, T_g(\infty)$ и B — константа. Анализ ур-ний показывает, что с возрастанием M и ρ должно наблюдаться уменьшение v и, следовательно, рост T_g. Авторы связывают это с заменой ван-дер-ваальсовых связей более короткими ковалентными связями при сшивании молекул при возрастании M. Выведенные ур-ния подтверждаются данными авторов по зависимости $v - T$ и $v - 1/M$ для полиизобутилена и полиметилметакрилата и литературными данными. Получены эмпирич. ур-ния, связывающие v, T и M, для полистирола, полиизобутилена, полиметилметакрилата, полиэтиленадипата, полиметилена и полисиликона. Для ряда полимеров v в полимергомологич. ряду при 0°K одинаковы. По мнению авторов, это указывает на равенство средней длины ван-дер-ваальсовой и ковалентной связей в этих условиях. Ю. Л.

9999. **Роль сульфгидрильных групп в высокоэластической деформации шерсти.** Берли (Role of sulphydryl groups in the longrange elasticity of wool. Burley R. W.), Nature, 1955, 175, № 4455, 510—511 (англ.)

После медленного растяжения волокон шерсти более чем на 30% и возвращения их к первоначальной длине

вторичное растяжение требует затраты меньшей энергии. Необратимые изменения при растяжении до сих пор приписывались гидролизу дисульфидных (—SS—) связей с образованием сульфгидрильных (—SH) групп, но прямого доказательства правильности этого предположения не было. Автор, применив новый чувствительный колориметрич. метод определения групп SH в шерсти, установил, что после растяжения на 60% волокон шерсти в H_2O при комнатной т-ре не наблюдалось увеличения кол-ва групп SH. Предлагается новое объяснение, основанное на том, что шерстяные волокна содержат небольшое кол-во свободных групп SH, затрудняющих растяжение в кислом р-ре. Эти группы при растяжении приходят в соприкосновение со связями SS. При этом одни связи SS разрушаются, но взамен возникают новые согласно ур-нию: $R'—CH_2—SH + R^2—CH_2—SS—CH_2—R^3 = R^2—CH_2—SH + R^2—CH_2—SS—CH_2—R^3$ (где R обозначает части пептидной цепи). Новые связи SS располагаются так, что не препятствуют растяжению, связи же, затрудняющие растяжение, исчезают. При растяжении волокна и его сокращении общее число групп SH и связей SS остается неизменным, но переориентировка последних приводит к облегчению повторного растяжения. При наличии такого механизма волокна, не содержащие свободных групп SH, должны труднее поддаваться растяжению, чем обычные. С. Г.

10000. Оксиэтил-найлон — новый тип гибкого полиамида. Хас, Коэн, Оглсби, Карлин (Hydroxyethyl nylon, a new flexible superpolyamide derivative. Haas Howard C., Cohen Saul G., Oglesby Albert C., Karlin Estelle R.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 80, 427—446 (англ.; резюме франц., нем.)

При обработке найлона в виде смолы или в виде волокна окисью этилена образуются производные, являющиеся сополимерами с более или менее длинными полиэтиленоксидными боковыми ответвлениями у атома N. Сополимеры отличаются большой гибкостью, но сохраняют высокую т-ру плавления исходных полиамидов. Так, например, оксиэтил-6-6-найлон, содержащий до 50% связанных этиленоксидных групп, отличается высокой гибкостью в широких пределах т-р от —40° (т-ра перехода второго рода) до 221° (т-ра плавления). Получены оксиэтильные производные полиамидов 6 — 6 и 6—10 и определены их ИК-спектры, водопроницаемость пленок, т-ры плавления и перехода второго рода, прочность на разрыв, разрывное удлинение, модули деформации. Гидрофильность оксиэтильных производных возрастает, величина модуля деформации уменьшается по сравнению с исходным найлоном. А. П.

10001. Изучение радикальной полимеризации стирола методом меченых атомов. Котон М. М., Киселева Т. М., Бессонов М. И., Ж. физ. химии, 1954, 28, № 12, 2137—2141

См. РЖХим, 1955, 11446.

10002. Полимеризация виниловых мономеров в водных растворах посредством радикалов, возникающих в результате фотохимической реакции перехода электрона в ионной паре Fe^{3+} OH^-. Сантаппа (Polymerization of vinyl monomers in aqueous solution by radicals from photo-excited electron transfer reaction in the ion-pair Fe^{3+} OH^-. Santappa M.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **B13**, № 12, 819—824 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации виниловых мономеров в водн. р-рах в присутствии $Fe^{3+}OH^-$ ($Fe(ClO_4)_3 + HClO_4$) при облучении светом 313 или 365 $m\mu$ при 25° (Evans, Santappa, Uri, J. Polymer. Sci., 1951, **7**, 243). Конц-ия $Fe^{3+}OH^-$ контролировалась pH и ионной силой р-ра при заданной молярной конц-ии $Fe(ClO_4)_3$. Скорость образования иона Fe^{2+} определялась колориметрически по р-ции с *o*-фенантролином. $d[Fe^{2+}]/dt$ максимальна при pH, соответствующем максим. конц-ии $Fe^{3+}OH$, не зависит от конц-ии и типа мономера и уменьшается с ростом конц-ии $]Fe^{2+}]$ благодаря обратной р-ции: $Fe^{2+} + OH\cdot \xrightarrow{k_8} Fe^{3+} + OH^-$. По этой же причине $d[Fe^{2+}]dt$ не является линейной функцией интенсивности света (I). Квантовый выход образования Fe^{2+} зависит от конц-ии $Fe^{3+}OH^-$, или pH среды, и длины волны, но не зависит от I, типа и конц-ии мономера. Квантовый выход р-ции расхода мономера (γ_M) зависит от типа и конц-ии мономера, γ_M меняется от ~300 до ~5 и зависит от I благодаря рассеянию света на полимере. Кинетич. анализ полученных результатов приводит автора к выводу, что полимеризация инициируется радикалами $OH\cdot$ (а не $Fe^{2+}OH\cdot$), а обрыв цепей происходит путем соединения полимерных радикалов. В. К.

10003. О некоторых вопросах теории сополимеризации. II. Турзо (Kopolimerizáció elméletének néhány kérbéséről. II. Thurzó György), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 4, 109—113 (венг.)

Краткое изложение. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 34228. Х. Б.

10004. Распределение сополимера по составу. Спиннер, Лу, Грейдон (Copolymer composition distribution. Spinner I. H., Lu Benjamin C.-Y., Graydon W. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2198—2200 (англ.)

Рассмотрено влияние величин констант совместной полимеризации r_1 и r_2 на функцию распределения сополимеров по составу. А. П.

10005. К вопросу о кинетике полимеризации в осадителях. Мага (Contribution à la cinétique de polymérisation dans les milieux précipitants. Magat Michel), J. Polymer Sci., 1955, **16**, № 82, 491—504 (франц.; резюме англ., нем.)

Исходя из обычных представлений о механизме р-ции полимеризации (инициирование, рост, обрыв) и принимая во внимание, что при полимеризации в осадителях вследствие низкого значения константы скорости р-ции обрыва k_0 неприменим метод квазистационарного состояния, выведены ур-ния для скорости полимеризации для следующих случаев: а) конц-ия инициатора постоянна во все время р-ции, б) конц-ия инициатора убывает по ур-нию первого порядка, в) инициатор нерастворим в полимере. Сопоставление с литературными данными показывает, что выведенные ур-ния хорошо описывают кинетику полимеризации винилхлорида. Рассчитано $E_p - E_0 = 5{,}2$ *ккал/моль* и $E_и - E_0 = 29{,}5$ *ккал/моль* (E_p, E_0 и $E_и$ — энергии активации соответственно р-ции роста, обрыва и инициирования). Применение выведенных ур-ний к полимеризации винилиденхлорида приводит к ненормально высокому значению $E_p - E_0 = 26$ *ккал/моль*. А. П.

10006. Кинетика полимеризации циклического диметилсилоксана. Грабб, Остхофф (Kinetics of the polymerization of a cyclic dimethylsiloxane. Grubb W. T., Osthoff Robert C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1405—1411 (англ.)

Изучена кинетика полимеризации октаметилциклотетрасилоксана (I) в присутствии KOH или силанолята K при т-рах 123—163°. Полимеризация протекает с образованием продуктов, мол. вес. которых приблизительно пропорционален степени полимеризации и достигает ~100 000 при 10% конверсии, причем I является основным летучим компонентом. Это позволяет, основываясь на известных термодинамич. соотношениях для бинарных р-ров, следить за р-цией по изменению давления. Применимость этого метода была

подтверждена анализами с помощью дистилляции, осаждения полимера и вакуумной отгонки I. Р-ция протекает со скоростью, пропорциональной доле объема **I**, достигая равновесия при 94% полимера. Константа скорости р-ции (k) с увеличением конц-ии KOH (c) ($0{,}39 \cdot 10^{-3}$—$7{,}65 \cdot 10^{-3}$ M) растет пропорционально $c^{1/2}$ от 0,021 до 0,086 мин.$^{-1}$ (при 152,6°). Температурная зависимость константы k при конц-ии KOH 0,01% выражается ур-нием $\lg k = 8{,}3042 - 4291{,}1/T$. Предполагается, что KOH омыляет силоксановую связь с образованием групп силанолята K, каталитич. действие которого идентично KOH и обязано, по мнению авторов, частичной ионизации на K^+, и анион силанолята — активное полимеризующее средство. И. М.

10007. Новый тип сополимера. Барр, Хасельдине (A new type of copolymer. Barr D. A., Haszeldine R. N.), Nature, 1955, **175**, № 4466, 991—992 (англ.)

При взаимодействии трифторнитрозометана (I) с тетрафторэтиленом (II) (т-ра — 45°) наряду с 2-метил-1,2-оксазетидином образуется нелетучее масло (выход 65%) состава $C_3NO_2F_7$, представляющее собой, по-видимому, совместный полимер **I** и **II** (1:1) с мол. весом > 7000. Полученные полимеры легко растворимы в перфторметилциклогексане и стойки к действию горячей конц. H_2SO_4 и горячих водн. р-ров KOH. Высказано предположение, что совместная полимеризация **I** и **II** протекает по ионному механизму и предложена следующая схема р-ций, протекающих при полимеризации: $CF_3\overset{+}{N} + \overset{-}{O} + CF_2 = CF_2 \rightarrow N(CF_3)OCF_2\overset{-}{C}F_2 \xrightarrow{CF_3NO} \overset{+}{N}(CF_3)OCF_2\underset{-}{C}F_2N(CF_3)O \xrightarrow{-CF_3NO,\ C_2F_4} \overset{+}{N}(CF_3)O[CF_2CF_2N(CF_3)O]_n CF_2CF_2$; обрыв цепи происходит в результате перераспределения электронов, приводящего к образованию концевых группировок $NF(CF_3)$ и $CF = CF_2$. Предложенное строение полимера подтверждено опытами по термич. разложению. Показано, что при нагревании в вакууме до 400° сополимер **I** и **II** распадается с образованием эквимолекулярных кол-в перфтор(метиленметиламина) и фтористого карбонила: $-CF_2-CF_2-N(CF_3)-OCF_2-CF_2-N(CF_3)-O- \rightarrow CF_3N = CF_2 + COF_2$. А. П.

10008. Исследование в области винилариловых эфиров. III. Сополимеризация винилариловых и винилалкиловых эфиров под влиянием ионных катализаторов. Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1550—1555

Исследована сополимеризация винилариловых эфиров с винилалкиловыми эфирами в присутствии BF_3 (15%-ный р-р в эф.) на примерах: винилфениловый (I)— винил-*н*-бутиловый (II) эфиры; I— винилэтиловый эфир (III); винил-*n*-*трет*-бутилфениловый эфир (IV) — II. Сополимеризацию проводили без нагревания или при кипении в вакууме. Винилариловые эфиры вступают в сополимеризацию только при определенной, для данных условиях, миним. конц-ии их в смеси. Так I при исходном соотношении I : II = 1 : 6 и 1 : 3 (без нагревания) вступает в сополимеризацию только на 1—3 мол.%. **I** сополимеризуется без нагревания труднее **IV**, однако при кипячении в вакууме активность **I** и **IV** почти одинакова. **III** легче вступает в сополимеризацию с **I**, чем **II** (сополимеризацию проводят без нагревания). Сополимеры **I** и **IV** с **II** и **III** вязкие, липкие, прозрачные продукты, растворимые в спиртах, соответствующих **II** или **III**, входящим в сополимер. Растворимость сополимеров падает по мере увеличения в них звеньев I. Мол. вес и вязкости сополимеров уменьшаются с увеличением содержания **I** или **IV** и возрастают с увеличением содержания винилалкиловых эфиров. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 21365. С. В.

10009. Сшивание полимеров перекисями в диоксане. Мак-Фарлан, Фьюосс (Cross-linking of polymers by peroxides in dioxane. Mac-Farlane Robert, Jr, Fuoss Raymond M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2194—2195 (англ.)

Показано, что «сшивание» поливинилпиридина, наблюдающееся при осаждении диоксаном этого полимера из р-ров, происходит за счет перекисей, образующихся при хранении диоксана на воздухе. Предварительная обработка диоксана водн. р-ром $FeSO_4$ (в присутствии небольшого кол-ва H_2SO_4) полностью устраняет сшивание полимера. А. П.

10010. Действие ядерных излучений на высокополимерные вещества. Карпов В. Л. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, 1955, Заседания Отд. хим. н., М., Изд-во АН СССР, 1955, 3—22 (резюме англ.)

Исследовано действие γ-излучения Co^{60}, α-излучения радона и электронов с энергией 250—400 *кэв* на различные высокополимеры. Изменения механич. свойств, растворимости и мол. весов полимеров при облучении показывают, что в ходе облучения имеют место два конкурирующих процесса: «сшивание» и деструкция. Процессы сшивания преобладают при радиолизе полиэтилена (I), поливинилхлорида (II), полистирола (III) (высокомолекулярного), натурального каучука (НК) и поливинилбутираля; процессы деструкции — при облучении полиизобутилена (IV), полиметилметакрилата(V), поливинилацетата, поливинилового спирта (VI), термовулканизата полибутадиена, III (низкомолекулярного), резорцинформальдегидной смолы и тефлона (VII). Масс-спектроскопич. исследование выделяющихся при облучении газообразных продуктов показало, что основным летучим продуктом при радиолизе большинства полимеров является H_2; кроме того, образуются в небольших кол-вах углеводороды, содержащие 1—4 атома углерода. При облучении **II** основным газообразным продуктом является HCl; НК — CH_4, CO и CO_2; **VII** — CO и CO_2 (облучение на воздухе). По величине радиационно-химического выхода газообразных продуктов исследованные полимеры могут быть расположены в ряд (по увеличению выхода): **VII** — **III** — полибутадиен — полиакрилонитрил — НК — **IV** — **VI** — **V** — **I** — полиметакриловая к-та. Наблюдающаяся при радиолизе антибатность между выходом газообразных продуктов и изменением механич. свойств авторы объясняют следующим образом. Образование газообразных продуктов происходит в результате отрыва атомов H, а также боковых и концевых группировок от полимерных молекул. Чем выше газовыделение при радиолизе, тем бо́льшая доля поглощенной энергии расходуется на отрыв боковых групп, и, следовательно, процессы деструкции, приводящие к уменьшению мол. веса полимера (разрыв связей C—C в главной цепи), будут играть в этом случае меньшую роль; кроме того, отщепление боковых группировок может приводить к сшиванию молекул между собой, что будет в той или иной степени компенсировать (или даже перекрывать) процессы, приводящие к уменьшению степени полимеризации. Относительно малое кол-во мономера, образующегося при радиолизе, указывает, по мнению автора, что процесс радиационной деструкции полимеров существенно отличается от процесса термич. деструкции. Электроно- и рентгенографич. исследования облученных кристаллич. полимеров (**I**, **VII**, некоторые полиамиды, совместные полимеры винилхлорида и винилиденхлорида) показали, что при достаточно высоких дозах эти полимеры необратимо переходят в аморфное состояние. Для **I** эта доза равна $130 \cdot 10^6$ *рентген*, что соответствует образованию 7—8 поперечных связей на 900 мономерных единиц. С помощью ИК-спектроскопии показано, что

в процессе облучения I в молекуле полимера образуются двойные связи типа *транс*- R—CH=CH—R′. Образование таких связей происходит, по мнению автора, в результате одновременного отрыва двух соседних атомов H за счет поглощенной энергии с образованием указанной выше группировки и молекулы H_2; отрыв атома H от цепи может происходить также и при взаимодействии свободного радикала или атома H с полимерной молекулой. Сопоставлением данных о спектрах поглощения облученного I с данными о спектрах разветвленных полимеров и неразветвленного полиметилена показано, что при облучении возрастает разветвленность полимера, причем образуются преимущественно короткие боковые цепи. При облучении I на воздухе наблюдается образование карбонильных, карбоксильных, эфирных и в небольших кол-вах гидроксильных группировок. А. П.

10011. **Механизм взаимодействия полиамидного волокна с фенолами. Тетюшкина В. Д., Пакшвер А. Б., Фролов С. С.,** Коллоид. ж., 1955, **17**, № 1, 63—67

Скорость сорбции фенолов полиамидным волокном определяется общим ур-нием диффузии в-ва в глубь волокна и уменьшается по мере увеличения величины сорбируемых молекул (фенол, резорцин, салициловая к-та, таннин). Температурные коэфф. (ТК) сорбции для всех исследованных фенолов значительно превышают величины ТК, характеризующих обычно процессы диффузии. ТК сорбции тем больше, чем медленнее происходит диффузия и прочнее межмолекулярные связи в полиамиде. Форма и расположение изотерм сорбции фенолов полиамидным волокном определяется хим. строением фенола. Кривизна изотерм сорбции объясняется способностью фенолов образовывать внутримолекулярные водородные связи между гидроксильными группами молекул фенола. Салициловая к-та, в отличие от остальных исследованных фенолов, связывается полиамидным волокном не только амидной связью, но и солеобразно концевой аминогруппой полиамида. А. П.

10012. **О равновесной длине цепей в системе перлон — вода. Маттес** (Über das Kettenlängengleichgewicht im System Perlon — Wasser. Matthes Arno), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 1, 32—33 (нем.)

В системе перлон — бензойная к-та с ростом кол-ва добавленного катализатора устанавливается равновесие: $a/(a-a')=K$, где a и a' — начальное и равновесное кол-во свободных амино- или карбоксильных групп, K — константа равновесия. В системе перлон — H_2O ур-ние равновесия принимает вид: $(a')^2/(1-\lambda)\times(a-a')=K'$, где $(1-\lambda)$ — кол-во амидных связей, образовавшихся в макромолекулах в состоянии равновесия. Оба ур-ния проверены экспериментально путем определения в продуктах полимеризации капролактама в запаянных трубках содержания остаточного мономера и степени полимеризации (СП). В присутствии бензойной к-ты в качестве катализатора при этом получается прямая линия для зависимости 1/СП (СП — степень полимеризации (от кол-ва добавленного катализатора. В присутствии H_2O в качестве катализатора зависимость выражается кривой линией, имеющей параболич. форму. Различие объясняется тем, что в присутствии H_2O в системе фактически не весь катализатор (H_2O) участвует в равновесии, а только небольшая часть, так как значительная часть H_2O находится в парообразном состоянии. Из этих данных делается вывод, что образование полиамида является процессом поликонденсации, по крайней мере, в последующих стадиях р-ции. А. П.

10013. **Взаимодействие растительных таннинов с полиамидами как доказательство преобладающей роли пептидных связей при связывании таннинов коллагеном. Густавсон** (Interaction of vegetable tannins with polyamides as proof of the dominant function of the peptide bond of collagen for its binding of tannins. Gustavson K. H.), J. Polymer Sci., 1954, **12**, № 67, 317—324 (англ.; резюме франц., нем.)

Изучалось необратимое закрепление растительных таннинов (РТ) мимозы нормальным и обработанным эфиром коллагеном (К) и гидратированным полиамидом. Необратимое закрепление полиамидов доказывает, что пептидная связь выполняет роль боковой связи с РТ. В области pH 2—8 эта связь не зависит от pH; то же наблюдается и для закрепления РТ коллагена из р-ров, содержащих NaCl, который предотвращает набухание К. Типичная кривая закрепления РТ нормальным К сильно зависит от pH; закрепление прямо связано со степенью набухания К как функции pH системы. Это означает, что степень набухания белка влияет на кол-во координационно-активных пептидных связей в К, которые закрепляют РТ. В К, обработанном эфиром, большинство пептидных связей становятся способными к образованию водородных связей и происходит закрепление большого кол-ва РТ независимо от pH (в области 2—7). Резкий спад при pH > 8 происходит из-за ионизации фенольных OH-групп, что уменьшает кол-во водородных связей. Следовательно, основная р-ция полифенольных РТ состоит в координации фенольных молекул по отношению к пептидным связям соседних цепей белка посредством водородных связей. Этим многократным скреплением авторы объясняют стабилизацию белковой решетки, осуществляемую дубящими в-вами. Л. Д.

10014. **Окисление древесины осины и модельных веществ лигнина нитробензолом в щелочной среде. Кавана, Пеппер** (The alkaline nitrobenzene oxidation of aspen wood and lignin model substances. Kavanagh K. R., Pepper J. M.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 1, 24—30 (англ.)

Проведено изучение условий окисления древесины осины (*Populus tremuloides*) и модельных в-в лигнина — 3,4,5-триметоксибензальдегида (I), β-D-глюкованилина (II) и β-D-глюкосиреневого альдегида (III) до фенольных альдегидов. Древесина извлечена смесью спирта и C_6H_6 (4:1) (48 час.), спиртом (36 час.), горячей водой (8 час.); содержание лигнина 16,5%, влаги 7,65%, золы 3,77% Окисление, хроматографич. разделение продуктов окисления и спектрофотометрич. определение конц-ии альдегидов проводилось по описанному ранее методу (Stone J. E., Blundell N. L., J. Anal. Chem., 1951, **23**, 771) при различных т-рах. Окисление при 170° (2,5 часа) дало максим. выходы ванилина (IV) 15,6% и сиреневого альдегида (V) 35,9%. При окислении I, II и III (160°, 2,5 часа) выходы фенолальдегидов соответственно 10,7, 69,6, 71,9%. Предварительная обработка древесины NaOH снижает выход IV и V. Л. А.

10015. **Новое в проблеме лигнина. Фрёйденберг, Рейхерт, Кноф** (Beiträge zum Ligninproblem. Freudenberg Karl, Reichert Martin, Knof Leo), Naturwissenschaften, 1954, **41**, № 10, 231 (нем.)

При всасывании водн. р-ра глюкованилина-(карбонил-C^{14}) через обрезанные иглы молодых побегов сосны, древесина последней становится радиоактивной (в течение 8—10 дней). в-во переходит в нерастворимое состояние. Следовательно, глюкованилин ведет себя в этом случае так же, как конеферин (карбинол-C^{14}). При ферментативном дегидрировании смеси кониферилового спирта (I) и ванилина, меченного C^{14}, полученный полимер нерадиоактивен. Это свидетельствует о наличии добавочной ферментативной системы в древесине, осуществляющей утилизацию

ванилина. Изучено действие смеси CH_3COOH и уксусного ангидрида в присутствии небольших кол-в $HClO_4$ на образцы ацетатов растворимого лигнина (II) («лигнина Браунса»), диоксанлигнина (III) и «искусств. лигнина» (IV) — ферментативного дегидрополимера I. Препарат II при такой обработке не реагировал; препарат III на каждую пятую структурную единицу связал один остаток CH_3COOH; в препарате IV—остаток CH_3COOH приходился на каждую вторую или третью структурную единицу. Полученные результаты позволяют судить о наличии или отсутствии в указанных препаратах структурных элементов типа дегидродиизоэвгенола или дегидродикониферилового спирта, фурановые циклы которых в данной р-ции претерпевают расщепление с фиксацией одной или двух молекул CH_3COOH. А. Ю.

10016. *п*-Оксибензиловые эфиры как модели лигнина. II. Микава (*p*-Hydroxybenzyl ethers as lignin models. II. Mikawa Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 1, 53—59 (англ.)

На примере *п*-оксибензилбензилового эфира (I) и *п*-оксибензилэтилового эфира (II) изучены модельные р-ции сульфирования и сульфидирования, характерные для природного лигнина. Попытка синтеза ванилилгваяцилового эфира из хлористого 3-метокси-4-ацетоксибензила (III) и гваяколята натрия (IV) не дала нужного результата, так как образовался 4,4'-диокси-3,3'-диметоксидифенилметан (V), структура которого доказана метилированием $(CH_3)_2SO_4$, давшим 3,4,3',4'-тетраметоксидифенилметан. I и II были синтезированы из соответствующих парабромзамещ. эфиров через магнийорганич. соединения, окислением их в алкоголяты и омылением последних. Из 5 *г* K и 25 *г* бензилового спирта в 20 *г* $C_6H_5CH_3$ и 27 *г* бромистого *п*-бромбензила, растворенного в 40 *мл* $C_6H_5CH_3$ (кипячение, 30 мин.), получен *п*-бромбензилбензиловый эфир (VI), выход 92,5%, т. кип. 142—145°/0,8 *мм*. Из 27,6 *г* VI и 10,9 *г* C_2H_5Br в эфире приготовлено магнийорганич. соединение, которое окислено в алкоголят пропусканием O_2 через реакционную смесь. После разложения образовавшегося алкоголята выделен I, выход 20%, т. кип. 130—135°/5·10^{-3} *мм*; *п*-нитробензоат I, т. пл. 74—75° (из CH_3OH); ацетат I, т. пл. 45,5—46°. Из 21,5 *г* *п*-метоксибензилэтилового эфира, 10,9 *г* C_2H_5Br и 5 *г* Mg приготовлено магнийорганич. соединение, его окислением в алкоголят и разложением последнего получен II, выход 23%, т. кип. 105°/0,8 *мм*, т. пл. 50—51°; *п*-нитробензоат II, т. пл. 74—75°; 3,5-динитробензоат II, т. пл. 107—108°. 1,05 *г* I нагревали (15 час. 100°) в запаянной ампуле с р-ром 1,2 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 100 *мл* буферного р-ра (pH = 7). Из реакционной смеси выделены, наряду с непрореагировавшим I, бензиловый спирт и 4,4-диоксидибензилсульфид (VII) с выходом 7,4%, т. пл. 139—140°. В аналогичных условиях, при нагревании II с $Na_2S \cdot 9H_2O$ получен VII с выходом 65%. Нагреванием II с сульфатным р-ром (общее содержание SO_2 5%, pH 6,22 или 7,65) в ампуле при 100° 1—3 часа получена *п*-оксибензилсульфокислота (VIII), кол-во которой определяли титрованием 0,1 н. р-ром NaOH (индикатор метиловый красный). Легкая гидролизуемость *п*-оксибензиловых эфиров (I и II) с образованием VII говорит в пользу того, что аналогичные эфирные группы могут присутствовать в природном лигнине в качестве так называемых X-групп (Lindgren, Acta chem. scand., 1951, 5, 603; Mikawa и др., J. Soc. Chem. Ind., Japan, 1951, 54, 299). В пользу того же предположения говорит образование VIII из II при нагревании с нейтр. сульфитным р-ром в вышеуказанных мягких условиях. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 34442. А. Ю.

10017. Полисахариды пресноводных водорослей *Chara*. Часть I. Выделение и исследование целлюлозы *Chara*. Амин (The polysaccharides of *Chara* (a fresh-water Alga). Part I. The isolation and stuby of *Chara* cellulose. Amin El S.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 281—282 (англ.)

Исследована целлюлоза (I), выделенная из пресноводных водорослей *Chara*. I очищена экстракцией спиртом (3 дня), горячей водой, CH_3OH (6 час.), 1,5%-ным р-ром Na_2CO_3 (3 дня), 4%-ным р-ром NaOH (3 часа) и 25%-ным р-ром NaOH (100°, 3 часа). Нерастворимый продукт промывали водой и 2 н. CH_3COOH, экстрагировали спиртом и ацетоном (12 час.), выход I 4% от веса сырых водорослей, золы 2,5%, N 0,1%. При гидролизе I (72%-ной H_2SO_4) образуется лишь D-глюкоза. Из I получен октаацетат целлобиозы. При гидролизе оптически активной метилированной I выделено 90% 2,3,6-три- и 4% 2,3-ди-O-метил-D-глюкозы. Авторы подтверждают полученные ранее результаты (Hough, Jones, Wadman, J. Chem. Soc., 1952, 3393), доказывающие родство целлюлоз водорослей и хлопка. Е. Л.

10018. Полисахариды пресноводных водорослей *Chara*. Часть II. Выделение и исследование гемицеллюлозы *Chara*. Амин (The polysaccharides of chara (a fresh-water Alga). Part II. The isolation and study of chara hemicellulose. Amin El S.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 282—284 (англ.)

Изучена гемицеллюлоза (I) водорослей *Chara*, извлекаемая 4%-ным р-ром NaOH (100°, 3 часа) после предварительного экстрагирования спиртом, 1,5%-ным р-ром Na_2CO_3 (2 дня, ~20°) и кипящей водой (4 часа.) I очищали многократным осаждением ацетоном и спиртом, осаждением в виде Cu-комплекса и диализом; выход 0,2%, $[\alpha]^{28}_D$ + 130,5° (*c* 0,6; в н. NaOH). В продуктах гидролиза I хроматографией на бумаге найдены 85% D-глюкозы, 10,5% D-ксилозы, 2,5% L-арабинозы и 2% уроновых к-т. Метилирование I или продукта ацетилирования I и последующий гидролиз дали 3,4% 2,3,4,6-тетра-, 90,5% 2,3,6-три-, 3,5% 2,3-ди-O-метил-D-глюкозы и 2% 2,3-ди-O-метил-D-ксилозы. См. пред. реф. Е. Л.

10019 К. Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров. Воюцкий С. С., Штарх Б. В., М., Гизлегпром, 1954, 176 стр. с илл., 9 р. 45 к.

10020 Д. Определение молекулярных весов в области 1000—20 000. Хоберг (Bestimmung von Molekulargewichten im Bereich zwischen 1000 und 20 000. Hoberg H. Diss., Techn. Hochschule, Aachen, 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96**, № 30, 1020 (нем.)

10021 Д. Влияние межмолекулярного взаимодействия на физико-химические и механические свойства каучука и резины. Гуль В. Е. Автореф. дисс. докт. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1955

10022 Д. Исследование набухания кристаллических полимеров методом рентгенографии. Волкова Л. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т высокомолекул. соединений АН СССР, Л., 1955

10023 Д. Кополимеризация диизопропенила с нитрилом акриловой кислоты. Ху Я-дун. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т, Л., 1955

10024 Д. Опыты по получению полиамидных веществ из акролеина и фурфурола. Рамм (Versuche zur Herstellung von polyamidbildenden Substanzen aus Acrolein and Furfurol. Ramm Helmut. Diss., Math.-naturwiss. F., Leipzig, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 9, 655 (нем.)

10025 Д. К изучению гидратации полиморфных форм целлюлозы. Легран (Contribution à l'étude de

l'hydratation des formes polymorphes de la cellulose. Legrand Charles. Thèse de docteur à la Faculté de sciences de l'Univérsite de Paris, 1953), Bibliogr. France, 1954, 143, part I, № 8, 176 (франц.)

См. также: Поликонденсация 11215, 11216, 11218, 11220, 11225. Синтезы высокомол. в-в 9723, 11095, 11098, 11161—11163, 11166, 11168, 11170, 11182, 11184, 11186, 11198, 11200, 11204—11206, 11210—11213, 11250, 11263, 11399, 11412, 11417. Природн. высокомол. в-ва 10963

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

10026. **Современное состояние аналитической химии и ее очередные задачи.** Клячко Ю. А., Сообщ. о науч. работах членов Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 1955, № 1, 3—7.

См. РЖХим, 1955, 37444. А. З.

10027. **Обсуждение методов микрохимии.** Вильсон (Microchemistry: An appraisal. Wilson Cecil L.), Mikrochim. acta, 1953, № 1-2, 58—70 (англ.; резюме франц., нем.)

Изложена история развития микрохимии за последние 50 лет и обсуждены преимущества, достигаемые при применении микрохим. методов в учебных, исследовательских и заводских лабораториях. Т. Л.

10028. **Влияние микрохимии на аналитические исследования.** Цахерль (The impact of microchemistry on analytical research. Zacherl Michael K.), Mikrochim acta, 1954, № 6, 719—729 (англ.)

При взвешивании на микровесах индивидуальные аномалии отсчета иногда вызывают погрешности, превосходящие инструментальную погрешность или погрешность метода. Хотя законы, применимые к макроаналитич. процессам, имеют силу и для микроанализа, необходимо учитывать своеобразие микрометода (возможное увеличение индикаторной погрешности при микротитровании, улетучивание или разложение осадков при их высушивании и прокаливании, сорбция растворенных в-в поверхностью стекла и загрязнение р-ра компонентами стекла, диспропорция между размерами аппаратуры и навесками в-ва). Наиболее важные достижения микрохимии: быстрый метод сожжения, капельный анализ, использование каталитич. р-ций, применение микроскопа для определения мол. веса криоскопич. методом, внедрение физ.-хим. методов, разработка микродиффузионного метода анализа, метода непосредственного определения связанного O с применением C в качестве восстановителя и последующим иодометрич. определением CO, ультрамикроанализ, применение микрометода для определения микрокомпонентов сложной смеси после их концентрирования путем осаждения органич. осадителями, экстракцией или хроматографированием, использование метода радиоактивных индикаторов. Микрометод применим также для оценки качества технич. продуктов. Н. П.

10029. **Быстрые производственные методы, применяемые в химической лаборатории на сталелитейных заводах им. В. И. Ленина в Пильзене.** Тварох (Rychlé provozní metody chemické laboratoře v ocelárně Závodů V. I. Lenina v Plzni. Tvaroch Václav), Slévárenství, 1955, 3, № 7, 210—214 (чеш.)

Описан способ отбора проб стали для анализа, а также методы определения, применяемые в хим. лаборатории на сталелитейных заводах им. В. И. Ленина в Пильзене. Определение углерода в стали производят сожжением навески 1 г в токе O_2 по чехословацким нормам (ČSN) 42 0510; продолжительность определения (ПО) 3 мин. Si определяют из навески 0,5 г фотометрированием желто-зеленой окраски кремнемолибдата аммония; ПО 15 мин. Mn определяют по ČSN 42 0511 титрованием арсенитом Na марганцовой к-ты, образуемой при окислении Mn р-ром $(NH_4)_2S_2O_8$ в среде HNO_3, в присутствии $AgNO_3$, ПО 7 мин. P окисляют (в навеске 1 г) р-ром $KMnO_4$ в HNO_3 до H_3PO_4, которую осаждают в виде фосфомолибдата аммония. Последний определяют алкалиметрически; ПО 40 мин. PO_4^{3-} определяют также фотометрированием желто-оранжевой окраски фосфорнованадиевомолибденовой к-ты; ПО 15 мин. S определяют сожжением 1 г стали в токе O_2 и титрованием SO_2 р-ром J_2 по ČSN 42 0514; ПО 3 мин. Cr определяют по ČSN 42 0517 окислением Cr^{3+} при помощи $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии $AgNO_3$, восстановлением хромовой к-ты солью Мора и титрованием избытка последней р-ром $KMnO_4$; ПО 20 мин. Ni определяют по ČSN 42 0516 титрованием аммиачного р-ра соли Ni р-ром KCN в присутствии AgJ как индикатора; ПО 15 мин. W определяют в 2 г стали (р-р в HCl 1:1), окисляя HNO_3 до WO_3, который растворяют в 0,1 н. NaOH; избыток последнего оттитровывают 0,1 н. H_2SO_4 по фенолфталеину; ПО 30 мин. W можно также определить в 0,5 г стали фотометрированием окраски WOSCN в присутствии $SnCl_2$ (Ti и V и большие кол-ва Mo мешают); ПО 20 мин. V определяют в 1 г стали фотометрированием краснокоричневой окраски $(VO_2)_2(SO_4)_3$ (Ti мешает); ПО 15 мин. Mo определяют фотометрированием краснокоричневой окраски $K_3Mo(SCN)_6$ по ČSN 42 0518; ПО 20 мин. FeO в шлаке (навеска 0,1 г) определяют после окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} фотометрически с KSCN; ПО 30 мин. MnO в шлаке (навеска 0,1 г) окисляют при помощи $(NH_4)_2S_2O_8$ до $HMnO_4$, которую определяют фотометрически. Описаны методы определения FeO и MnO из одной навески (0,1 г) в основном и кислом шлаке. Н. Т.

10030. **О термической устойчивости аналитических стандартов. I.** Дюваль (Sur la stabilité thermique des étalons analytiques. I. Duval Clément), Analyt. chim. acta, 1955, 13, № 1, 32—37 (франц.; резюме англ., нем.)

Целью работы является термографич. исследование ряда в-в, используемых в качестве стандартов в ацидиметрии, оксидиметрии, аквометрии, колориметрии или спектрофотометрии. Термогравиметрич. кривая (ТК) сухого Na_2CO_3, нагреваемого со скоростью 250° в 1 час, горизонтальна до 840°; выше этой т-ры наблюдается разложение в-ва, заканчивающееся при 1000°. Увлажненный Na_2CO_3 начинает терять воду при 76° и обезвоживается при 100°. Перед использованием Na_2CO_3, соприкасавшейся с воздухом, ее прокаливают 1/4 часа при т-ре 100—840°. Вес $NaHCO_3$, нагреваемого со скоростью 300° в 1 час, начинает уменьшаться при т-ре $> 79°$. При 186° заканчивается разложение $NaHCO_3$ до Na_2CO_3, после чего ТК горизонтальна до начала разложения Na_2CO_3 (840°). Продажный тригидрат CH_3COONa содержит 2,77—2,80 моля воды на 1 моль CH_3COONa. Дегидратация тригидрата начинается при комнатной т-ре и заканчивается при 155—170°. Превращение CH_3COONa в Na_2CO_3 начинается при 440° и заканчивается при 540°. Для

получения безводн. CH_3COONa продажный препарат прокаливают при 170—440°. Продажная $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, нагреваемая со скоростью 150° в 1 час, начинает дегидратироваться при 35°, до 108° теряет только 1/2 своей воды и обезвоживается при 500—525°. Продажный двузамещенный фосфат Na не содержит 12 молекул воды, а только $\sim$7. Дегидратация фосфата начинается при комнатной т-ре и заканчивается при 180°. При $\sim$300° начинается и при 355° заканчивается его превращение в пирофосфат. Для приготовления буферных р-ров рекомендуется пользоваться безводн. фосфатом, который готовят нагреванием продажного при 180—280°. Дегидратация трехзамещенного фосфата Na заканчивается при 230°, после чего ТК горизонтальна. На ТК сегнетовой соли нет горизонтальных участков; эту соль сушат при $<$ 40°. При нагревании со скоростью 300° в 1 час $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ устойчив до 65°. При 68—133° он теряет молекулу воды; при $\geqslant$ 182° начинается образование оксамида, а от 236 до 290° выделяется HCN. При нагревании со скоростью 150° в 1 час вес бифталата калия не изменился до 240°. ТК Li_2CO_3 при $\leqslant$ 428° горизонтальна. При нагревании со скоростью 300° в 1 час, различные препараты водн. $BaCl_2$ обезвоживаются до моногидрата при 60—104°. При $\leqslant$ 150° препараты теряют воду, после чего ТК горизонтальна (до 875°). Исследованные препараты содержали 0,8—1,98 моля воды на 1 моль $BaCl_2$. Рекомендуется употреблять в качестве стандарта обезвоженные при 160° препараты $BaCl_2$. ТК $K_2Cr_2O_7$ до 625—650° горизонтальная, после чего в-во начинает медленно разлагаться; потеря веса наблюдается при $>$ 700°. Исследованы ИК-спектры перечисленных в-в и приведены данные о положении полос поглощения. Н. П.

10031. Соосаждение никеля, марганца, таллия и цинка с сульфидами металлов группы сероводорода. Алимарин И. П., Руднев Н. А., Гусева Л. И. В сб.: Применение меченых атомов в аналит. химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 13—23

Ионы Ni, Mn, Tl и Zn более или менее сильно соосаждаются при осаждении сульфидов металлов IV и V аналитич. групп из 0,3 н. HCl. Для малых кол-в металлов III группы соосаждение составляет 0,5—90%, а для эквимолекулярных — 1,9—48%. Увеличение скорости пропускания H_2S вызывает резкое возрастание соосаждения Zn с HgS, CdS, Bi_2S_3, SnS_2 и не оказывает влияния на соосаждение с CuS, PbS, Ag_2S и Sb_2S_3. Соосаждение Zn с CdS сильно растет с увеличением промежутка времени между осаждением и фильтрованием. При увеличении конц-ии к-ты в интервале 0,05—0,4 н. соосаждение Zn с CdS и SnS_2 значительно уменьшается. Для CdS, как более растворимого сульфида, это уменьшение выражено более резко, чем для SnS_2. Скорость пропускания H_2S оказывает различное влияние на величину объема осадков сульфидов металлов IV и V групп. При этом сульфиды, имеющие кислый характер (As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2), резко увеличивают свой объем, а сульфиды основного характера (CdS, CuS, PbS, Ag_2S и Bi_2S_3) практически не меняют своего объема. Для HgS наблюдается уменьшение объема осадка. Величина объема осадков сульфидов группы H_2S не оказывает влияния на степень соосаждения Zn. Объемистые осадки (Sb_2S_3, As_2S_3) вызывают очень малое соосаждение, а имеющие небольшой объем (HgS, CdS), наоборот, весьма значительное. Увеличение объема осадков Sb_2S_3 и As_2S_3 при быстром пропускании H_2S не вызывает увеличения соосаждения Zn, а уменьшение объема HgS сопровождается сильным повышением кол-ва захваченного Zn. В. С.

10032. Определение металлов в виде сульфидов. IV. Атмосферное окисление сульфидов щелочных металлов. Таимни, Салария (Estimation of metals as sulphides. IV. Atmospheric oxidation of alkali sulphides. Taimni I. K., Salaria G. B. S.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 1, 28—31 (англ.; резюме нем., франц.)

Сульфиды щел. металлов, приготовленные при комнатной т-ре пропусканием H_2S через р-р щелочи в течение различного времени, содержат переменные кол-ва растворенной S. При осаждении нерастворимых сульфидов эта S захватывается осадками. Устойчивость сульфидов щел. металлов к атмосферному окислению повышается с понижением т-ры р-ра щелочи, через который пропускают H_2S. Сульфиды аммония и Na, приготовленные пропусканием H_2S в течение 2 мин. через охлажденные до 5° р-ры гидроокисей, не обнаруживают признаков окисления в течение соответственно 5 и 2 час. Если H_2S пропускают в тех же условиях, но в течение более продолжительного времени (4 мин.), выделение S, свидетельствующее об окислении, наступает соответственно через 4 (для $(NH_4)_2S$) и 1 1/2 (для Na_2S) часа. Хранение реактивов в закрытых сосудах затрудняет окисление. Из сульфидов, приготовленных пропусканием H_2S через NaOH или NH_4OH при 20°, S выделяется немедленно после прекращения подачи газа и подкисления полученных р-ров избытком HCl. Кол-во выделившейся S увеличивается со временем хранения сульфида. Осадки нерастворимых сульфидов, полученные осаждением сульфидами щел. металлов, приготовленных пропусканием H_2S при т-ре $<$ 5°, имеют стехиометрич. состав. В этих случаях сульфиды, полученные разложением тиосолей, также имеют строго определенный состав. В качестве осадителей следует пользоваться свежеприготовленными р-рами сульфидов щел. металлов. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 1141. Н. П.

10033. pH начала осаждения гидроокисей свинца, никеля и кобальта и определение их произведения растворимости. Коваленко П. Н., Укр. хим. ж., 1954, **20**, № 5, 549—554

Полярографическим методом определяли pH начала осаждения гидроокисей Pb, Ni и Co и их произведение растворимости. pH начала образования гидроокисей определяли по резкому уменьшению высоты полярографич. волны вследствие уменьшения конц-ии ионов металла в момент начала образования твердой фазы. Установлено, что pH начала образования гидроокисей зависит от начальной конц-ии соли, а процесс осаждения заканчивается при одном и том же значении pH для каждой в отдельности соли. Определены величины произведения растворимости гидроокисей Pb($1,26 \cdot 10^{-16}$), Ni ($1,6 \cdot 10^{-12}$) и Co ($2,5 \cdot 10^{-12}$) при 22°, изучена зависимость этих величин от т-ры. Ю. Ю.

10034. О растворимости диметилглиоксимина палладия и палладозамминхлорида. Муромцев Б. А., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, № 29, 77—81

Для изучения растворимости диметилглиоксимина Pd (I) и палладозамминхлорида (II) препараты смешивали с HCl определенной конц-ии в термостате до достижения равновесия между жидкой и твердой фазой (для контроля проводили параллельные опыты при различной продолжительности перемешивания). Отстоявшиеся в термостате насыщ. р-ры отсасывали в объеме 250—2000 *мл*; после определения уд. веса р-ры упаривали до малого объема, обрабатывали царской водкой и несколько раз выпаривали досуха с HCl в присутствии небольшого кол-ва NaCl. Полученный комплексный хлорид палладия растворяли в воде, подкисленной HCl, восстанавливали Hg_2Cl_2 и взвешивали в виде металла. Найдено, что растворимость I при 25° в HCl с ростом конц-ии последней от 5 до 10% возрастает с $2,2 \cdot 10^{-3}$ до $3,69 \cdot 10^{-2}$ *г/л*. Осаждение I рекомендуется проводить из 1%-ного солянокислого р-ра (раствори-

мость $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ *г/л*). Растворимость **I** в 3%-ной к-те с добавками NaCl (5 и 10%) увеличивается. Растворимость II определяли при 10° в HCl переменной конц-ии (1—5%). Изменение кислотности в этих пределах практически не влияет на растворимость II. Изучение растворимости II в 3%-ной HCl при т-ре 25° показало, что равновесие при этой т-ре не может быть достигнуто, так как конц-ия II в р-ре растет пропорционально продолжительности перемешивания. Н. В.

10035. Бром-ацидиметрический метод. IX. Розенталер (Brom-azidimetrische Verfahren. IX. Rosenthaler L.), Pharmac. acta helv., 1955, **30**, № 8, 332—335 (нем.; резюме англ., франц., итал.)

Разработан бром-ацидиметрич. метод определения H_3PO_3 (**I**), NaH_2PO_2 (**II**), SO_2 (**III**), $CS(NH_2)_2$ (**IV**). Избыток Br_2 удаляют аэрацией или ферроцианидным методом. **I** и **II** в обоих случаях и **III** в случае ферроцианидного метода титруют NaOH по фенолфталеину, **III** (в случае аэрации) и **IV**—по метиловому красному. На 1 эквивалент **I**, **II**, **III** и **IV** требуется соответственно 4,5,4 и 10 эквивалентов NaOH. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 43179. Н. Ч.

10036. Выяснение некоторых условий получения осадков ферроцианидов Fe^{3+}, Cu^{2+} и Sn^{4+} постоянного состава. Теодорович И. Л., Гусейнова Р. Х., Сообщ. о науч. работах членов Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 1955, № 1, 22—25

Предложены методы получения осадков постоянного состава ферроцианидов Fe^{3+}, Cu^{2+} и Sn(4+) для некоторых конкретных условий. Н. Ч.

10037. Количественный анализ без разделения. III. Весовой анализ без разделения для систем Pb + Cu и Ca + Mg (сульфаты). IV. Весовой анализ без разделения для систем Ba + Mg и Sr + Mg. Унохара (共存分析の研究. (第3報). Pb+Cu, 及びCa+Mg (硫酸塩)の共存重量分析. (第4報). Ba+Mgび及Sr+Mg (硫酸塩)の共存重量分析. 字野原信行), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 679—681; № 12, 998—1000 (япон.)

Сообщение III. Потерю в весе системы сульфатов свинца и меди (I) и сульфатов кальция и магния (II) определяют с помощью термич. весов. Определение CuO в I затруднительно, тогда как MgO в II определяют по потере в весе вследствие разложения $MgSO_4$ до MgO при 1100°; $CaSO_4$ при этой т-ре не разлагается.

Сообщение IV. Термич. разложение $MgSO_4$, $BaSO_4$ и $SrSO_4$ начинается соответственно при 1160, 915 и 1200°. Mg в сульфате бария, магния или стронция определяют в условиях разложения соответственно при 350—890° и 350—900°. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 39980. Л. А.

10038. Количественный анализ без разделения. V. Весовой анализ без разделения для систем Pb + Ba и Ce + Th. VI. Весовой анализ без разделения для систем Mg + Na, Mg + K и Mg + Na + K. VII. Весовой анализ без разделения для систем Cu + Mn и Cu + Cd. VIII. Весовой анализ без разделения для систем Zn + Cd и Zn + Pb. Унохара (共存分析の研究. (第5報). Pb+Ba, 及び Ce+Thの共存重量分析. (第6報). Mg+Na, Mg+K 及び Mg + Na + Kの共存重量分析. (第7報) Cu+Mn, 及びCu + Cdの共存重量分析. (第8報). Zn+Cd 及びZn + Pb の 共存重量分析. 字野原信行), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 287—292; № 4, 423—425; № 5, 544—545 (япон.)

Сообщение V. Для определения Pb в присутствии Ba смесь их оксалатов нагревают при 370°; предварительно устанавливают постоянный вес смеси при 250°. Разложение PbC_2O_4 в смеси начинается при т-ре $> 260°$ и при 370° заканчивается; PbC_2O_4 в присутствии BaC_2O_4 разлагается легче; при т-ре $< 370°$ BaC_2O_4 не разлагается, но при 380° начинает разлагаться. Оптимальное соотношение $PbC_2O_4 : BaC_2O_4 \geqslant 1 : 6$ при весе смеси $PbC_2O_4 + BaC_2O_4$ 600 *мг*. Для определения Ce в присутствии Th смесь их оксалатов нагревают при 270°; предварительно устанавливают постоянный вес смеси при 210°. При т-ре $\leqslant 180°$ обе соли теряют кристаллич. воду. Разложение $Ce_2(C_2O_4)_3$ в смеси начинается при 225°, развивается при т-ре $> 230°$ и заканчивается при 270°. При 280° начинает разлагаться $Th(C_2O_4)_2$. Оптимальное соотношение $Ce_2(C_2O_4)_3 : Th(C_2O_4)_2 \geqslant 1 : 2{,}5$ при весе смеси $Ce_2(C_2O_4)_3 + Th(C_2O_4)_2$ 600 *мг*.

Сообщение VI. Для определения Mg в присутствии Na смесь их сульфатов прокаливают при 1120°; предварительно устанавливают постоянный вес смеси при 800°. Разложение $MgSO_4$ в смеси ($MgSO_4 : Na_2SO_4 = 1 : 1$) начинается при 945° и заканчивается при ~1115°. Оптимальное кол-во $MgSO_4 > 270$ *мг* при весе смеси $Na_2SO_4 + MgSO_4$ 600 *мг*. Для определения Mg в присутствии K и Mg в присутствии K и Na прокаливают смеси их сульфатов. Т-ры установления постоянного веса до и после разложения $MgSO_4$ в смеси те же, что при определении Mg в присутствии Na: 1120 и 800°; разложение $MgSO_4$ в смеси с K_2SO_4 ($MgSO_4 : K_2SO_4 = 1 : 1$) начинается при 930°, а в смеси с K_2SO_4 и Na_2SO_4 ($MgSO_4 : K_2SO_4 : Na_2SO_4 = 1 : 1/2 : 1/2$) при 940°. Оптимальное кол-во $MgSO_4 > 160$ *мг* при весе смеси $MgSO_4 + K_2SO_4$ 600 *мг* и > 170 *мг* при весе смеси $MgSO_4 + K_2SO_4 + Na_2SO_4$ 600 *мг*.

Сообщение VII. Для определения Cu в присутствии Mn смесь их сульфатов нагревают при 755°; предварительно устанавливают постоянный вес смеси при 500°. Разложение $CuSO_4$ в смеси ($CuSO_4 : MnSO_4 = 1 : 1$) начинается при 595°. При 755° начинается разложение $MnSO_4$. Ввиду невозможности установления постоянного веса для расчета пользуются значением, наблюдаемым при уменьшении веса смеси за 20 мин. нагревания на 0,5—0,7 *мг*. Оптимальное соотношение $CuSO_4 : MnSO_4 \geqslant 1 : 4$ при весе смеси $CuSO_4 + MnSO_4$ 600 *мг*. Для определения Cu в присутствии Cd смесь их сульфатов нагревают при 795°; предварительно устанавливают постоянный вес при 500°. Разложение $CuSO_4$ в смеси ($CuSO_4 : CdSO_4 = 1 : 1$) начинается при 600° и заканчивается (постоянный вес) при 760—845°. При 845° начинается разложение $CdSO_4$. Оптимальное соотношение $CuSO_4 : CdSO_4 \geqslant 1 : 19$ при весе смеси $CuSO_4 + CdSO_4$ 600 *мг*.

Сообщение VIII. Для определения Zn в присутствии Cd смесь их сульфатов нагревают при $875 \pm 5°$; предварительно устанавливают постоянный вес при 500°. Разложение $ZnSO_4$ начинается при 670° и заканчивается при $875 \pm 5°$; при этих т-рах $CdSO_4$ не разлагается. При расчете пользуются значением, наблюдаемым при уменьшении веса смеси за 20 мин. нагревания на $< 2{,}5$ *мг* (для получения постоянного значения требуется ~150 мин.). Оптимальное кол-во $ZnSO_4 > 310$ *мг* при весе смеси $ZnSO_4 + CdSO_4$ 600 *мг*. Погрешность определения $\pm 0{,}9\%$. Для определения Zn в смеси с Pb смесь их сульфатов нагревают при 900°; предварительно устанавливают постоянный вес смеси при 600°. Разложение $ZnSO_4$ начинается при 680° и заканчивается при $895 \pm 5°$; $PbSO_4$ не разлагается при этой т-ре. При расчете пользуются значением, наблюдаемым при уменьшении веса смеси за 20 мин. нагревания на $< 1{,}5$ *мг* (продолжительность нагревания ~ 100 мин.). Оптимальное кол-во $ZnSO_4 > 120$ *мг*

при навеске $ZnSO_4 + PbSO_4 \sim 600$ *мг*. Погрешность определения $< 0,9\%$. Ц. Ч.-д.

10039. **Изучение органических реагентов группы азокрасителей. I. Открытие циркония при помощи 4-(*n*-диметиламинофенилазо)-дифениларсиновой кислоты. Цудзи, Кагэяма, Накамура, Уэда** (アゾ色素系有機試藥の硏究(第1報). 4-(p-Dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinic Acid によるジルコニウムの檢出反應に就いて. 辻キヨ, 影山眞弓, 中村節子, 上田武雄), 藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 11, 1180—1184 (япон.; резюме англ.)

Изучена р-ция между дифениларсиновой к-той и Zr^{4+} и установлено, что эти в-ва реагируют в отношении 4 : 1. 4-(*n*-диметиламинофенилазо)-дифениларсиновая к-та (приготовленная из 4-нитродифениларсиновой к-ты) и 4,4'-*бис*-(*n*-диметиламинофенилазо)-дифениларсиновая к-та (приготовленная из *n*-нитроанилина) были использованы для исследования капельной р-ции на Zr^{4+}; установлено, что оба эти соединения применимы в качестве реактива на Zr^{4+}. Б. Б.

10040. **Изучение органических реагентов группы азокрасителей. II. Открытие фтора при помощи 4-*n*-(диметиламинофенилазо)-дифениларсината циркония. Цудзи, Кагэяма** (アゾ色素系有機試藥の硏究(第2報). Zirconium 4-(p-dimethylaminophenylazo)-diphenylarsinate による弗素の檢出について. 辻キヨ, 影山眞弓), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 11, 1184—1186 (япон.; резюме англ.).

Исследованы капельные р-ции F^- с 4-(*n*-диметиламинофенилазо)-и 4,4'-*бис*-(*n*-диметиламинофенилазо)-дифениларсинатами Zr и установлено, что 4-(*n*-диметиламинофенилазо)-дифениларсинат Zr характеризуется лучшей селективностью и пригодностью для открытия F^-, чем циркониевая соль *n*-диметиламинофенилазофениларсенокислоты. Б. Б.

10041. **Изучение органических реагентов группы азокрасителей. III. Открытие магния при помощи *n*-нитрофенилазоксинафталинсульфокислоты. Цудзи, Дои** (アゾ色素系有機試藥の硏究(第3報). p-Nitrophenylazohydroxynaphthalenesulfonic acid による Mg の檢出について. 辻キヨ, 土井絹子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 11, 1187—1189 (япон.; резюме англ.)

Получен и использован для исследования капельной р-ции на Mg^{2+} ряд *n*-нитрофенилазоксинафталинсульфокислот. Установлено, что 3-(*n*-нитрофенилазо)-4-оксинафталинсульфокислота и 1-(*n*-нитрофенилазо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота применимы в качестве реактивов на Mg^{2+}. Б. Б.

10042. **Исследование некоторых свойств 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоты. Комарь Н. П., Толмачев В. Н., Клейнер Г. И.,** Уч. зап. Харьковск. ун-та, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии ХГУ, 1954, 12, 163—165

0,01 *M* р-р 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоната Na (I) практически не поглощает света при $\lambda > 550$ *мμ*. В области более коротких волн оптическая плотность *D* р-ра I быстро увеличивается с уменьшением λ. В присутствии избытка щелочи I переходит в 2-нитрозо-1-нафтолат-4-сульфонат, поглощающий свет, начиная с 650 *мμ*. Следовательно, в интервале 550—650 *мμ* поглощает только 2-нитрозо-1-нафтолат-4-сульфонат-ион (II), а при более коротких волнах — обе формы реактива. Коэфф. молярного погашения ε обеих форм I не превышает нескольких сотен единиц и потому не может быть точно рассчитан по ранее предложенным ф-лам (Тр. Н.-и. ин-та химии Харьковск. ун-та, 1951, 8, 57). Методом насыщения для II найдены при различных длинах волн λ следующие значения ε: λ, *мμ* 530, 550, 570, 590 и 630; ε 120,9±1,8, 96,0±0,9, 80,5±1,5, 62,0±2,4 и 31,1±2,1. Для иона I: λ, *мμ* 470, 480, 490, 500, 510, 530, 550, 570 и 590; ε соответственно 322, 210, 146, 95, 60, 23, 11, 9 и 4. Константа диссоциации иона I, определенная по результатам измерения *D* р-ров I с различным значением pH при 610 и 530 *мμ* и вычисленная по закону действующих масс или ф-лам, приведенным в цитированном сообщении, составляет $(8,2 \pm 3,6) \cdot 10^{-7}$ с надежностью 0,99. Интервал перехода иона I заключен между pH 5,5 и 7,5. Н. П.

10043. **Комплексометрическое титрование в фармацевтическом анализе. XI. Косвенное определение гексаметилентетрамина и гидразида изоникотиновой кислоты. Будешинский** (Komplexometrické titrace ve farmaceutické analyse. XI. Nepřímé stanovení hexamethylentetraminu a hydrazidu kyseliny isonikotinové. Buděšínský B.), Českosl. farmac., 1955, 4, № 4, 185—186 (чеш.; резюме русс., англ.)

При комплексометрич. определении гексаметилентетрамина (I) к р-ру 0,1—0,2 *г* I в 10 *мл* воды прибавляют 10 *мл* 0,5 *M* $Cd(SCN)_2$ (р-р 133,24 *г* $Cd(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$ и 200 *г* NH_4SCN в 1 *л* воды) и разбавляют до 25 *мл*. Через 2 часа осадок $[Cd_2(C_6H_{12}N_4)](SCN)_4$ отфильтровывают. В 10 *мл* фильтрата избыток Cd^{2+} определяют титрованием 0,05 *M* р-ром комплексона III с индикатором эриохром черным Т. 1 *мл* 0,5 *M* $Cd(SCN)_2$ эквивалентен 0,03505 *г* I. Погрешность метода от—0,10 до—1,17%. Для определения гидразида никотиновой к-ты (II) навеску (0,2—0,4 *г* II) растворяют в воде, прибавляют 20 *мл* 0,25 *M* $Cd(SCN)_2$ и разбавляют до 100 *мл*. Через 10 мин. осадок $[Cd(C_6H_7N_3O)](SCN)_2$ отфильтровывают и в 50 *мл* фильтрата оттитровывают избыток Cd^{2+} р-ром комплексона III. 1 *мл* 0,25 *M* $Cd(SCN)_2$ эквивалентен 0,034285 *г* II. Погрешность метода от —0,04 до —2,56%. Сообщение X см. РЖХим, 1955, 34800. Н. Т.

10044. **Комплексометрическое титрование в фармацевтическом анализе. XII. Косвенное определение некоторых производных 8-оксихинолина. Будешинский** (Komplexometrické titrace ve farmaceutické analyse. XII. Nepřímé stanovení některých 8-hydroxychinolinů. Buděšínský Břetislav), Českosl. farmac., 1955, 4, № 5, 221—222 (чеш.; резюме русс., англ.)

Метод определения производных 8-оксихинолина (I) основан на осаждении их 0,5 *M* $ZnSO_4$ и оттитровывании избытка Zn^{2+} в фильтрате 0,05 *M* р-ром комплексона III с индикаторами эриохромсон черным Т и пирокатехиновым фиолетовым (1 *г* в 100 *мл* воды). 50—200 *мл* I растворяют при 60° в 10 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, прибавляют 20 *мл* 0,05 *M* $ZnSO_4$ и 10 *мл* буферного р-ра pH 10 и разбавляют до 100 *мл*. Осадок отфильтровывают и в 50 *мл* фильтрата определяют комплексометрически избыток Zn^{2+}. Погрешность метода от —0,49 до +0,67%. 5,7-дихлор-8-оксихинолин (II) и 5-хлор-8-оксихинолин (III) входят в молярном соотношении 1 : 0,3512 в состав таблеток Эндиарона. Для определения II и III навеску таблеток, содержащую 100—250 *мг* II и III, экстрагируют 15 *мл* ацетона, прибавляют 10 *мл* буферного р-ра pH 10 и 20 *мл* 0,05 *M* $ZnSO_4$ и разбавляют до 100 *мл*. Далее определение ведут, как указано выше. Погрешность метода от —1,03 до +0,34%. Для определения 8-оксихинолин-5-сульфокислоты (IV), входящей в состав таблеток Febросольвина, навеску, содержащую 100—300 *мг* IV, растворяют в 5 *мл* 0,5 н. KOH, прибавляют 3 *мл* буферного р-ра pH 4 (34 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 10 *мл* лед. CH_3COOH в 100 *мл* р-ра) и 20 *мл* 0,05 *M* $ZnSO_4$ и нагревают почти

до кипения. Через 2 часа прибавляют 10 *мл* буферного р-ра pH 10 и поступают, как указано выше. Погрешность метода от —1,99 до +0,54%. Н. Т.

10045. Быстрый метод восстановления серебра. **Шатько П. П.**, Завод. лаборатория, 1955, 21, № 8, 921

Предложен способ быстрой (5—10 мин.) регенерации Ag из неорганич. остатков путем восстановления AgCl ионами Cr^{2+}. Д. Т.

10046. Влияние ионов азотной кислоты на окислительно-восстановительные определения (Изучение металлических восстановителей в аналитической химии). Ёсимура（酸化還元定量時に於ける硝酸根の影響並びに除去について.（分析化學に於ける金屬狀還元劑の研究）. 吉村長藏）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 6, 448—450 (япон.)

При восстановлении Fe(3+), V (5+), Sn(4+), U(6+), Ti(4+) и Mo(6+) металлич. восстановителями, присутствующий NO^-_3 восстанавливается до NO^-_2. Мешающее влияние NO^-_2 при определении восстановленных ионов металлов титрованием окислителем устраняется прибавлением $CO(NH_2)_2$. Fe(2+), V(4+) и Sn(2+) титруют р-ром Ce(4+), а U (5+) — р-ром $K_2Cr_2O_7$ с применением в качестве индикатора смеси р-ров индигокармина и *о*-фенантролина (Sn(2+) титруют в присутствии какотелина). В конечной точке окраска р-ра переходит из синей в коричневую. Описанным методом Mo(6+) и Ti(4+) в присутствии NO^-_3 определить нельзя. Ц. Ч.-д.

10047. Активация медью, серебром, платиной и золотом твердых металлических редукторов (Изучение металлических восстановителей в аналитической химии) Ёсимура（固體金屬還元器に於けるCu, Ag. Pt, Au活性化について.（分析化學に於ける金屬狀還元劑の研究）. 吉村長藏）, 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 9, 747—749 (япон.)

При определении Fe(3+), Ti(4+), Mo(6+) и др. элементов восстановлением, с использованием в качестве восстановителей металлов, а также Zn, Cd, Pb и др. элементов в редукторе Джонса, скорость течения ограничена (обычно < 80 *мл/мин*; для Ti(4+) 15 *мл/мин*). При пропускании р-ров солей металлов, менее способных к ионизации (Cu, Pt, Ag, Au) последние выделяются в свободном виде на поверхности металлич. восстановителя и образуют с ним гальванич. пары; металлич. восстановитель активируется. В редукторе с активированным металлич. восстановителем скорость течения можно увеличить в несколько раз, сохраняя полноту восстановления; при этом уменьшается влияние кислотности р-ра на результаты опыта. Так, Ti(4+) полностью восстанавливается при скорости течения 200 *мл/мин* и кислотности 3 н. Из вышеуказанных активирующих металлов наилучшие результаты дает Ag. Медь по сравнению с Ag, Au и Pt менее пригодна для активации. Ц. Ч.-д.

10048. Применение поверхностноактивного вещества при титровании серебром. Ногами, Сэкигути, Накагава（銀滴定に對する界面活性劑の應用. 野上壽, 關口慶二, 中川富士雄）, 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 12, 1402—1403 (япон.; резюме англ.)

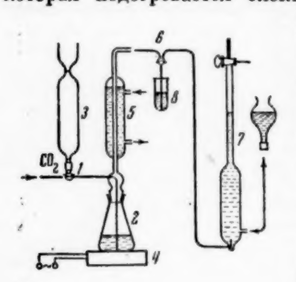
Изучено влияние добавления неионных поверхностноактивных в-в (I) к р-рам галогенидов при титровании их Ag^+ с адсорбционным индикатором. Установлено, что присутствие I предотвращает осаждение галогенидов Ag во время титрования и р-р остается колл. и прозрачным. Изменение цвета индикатора является резким и отчетливым и конечную точку легче обнаружить. Присутствие мешающих электролитов, напр. Na_2SO_4, уменьшает точность описанного титрования. Б. Б.

10049. О применении комплексообразовательной радиохроматографии для аналитического определения металлов. Елович С. Ю., Маторина Н. Н. В сб.: Применение меченых атомов в аналитической химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 83—97

Изложены теоретич. соображения о факторах, определяющих степень разделения двух катионов в присутствии комплексующего в-ва при использовании катионита в NH_4-форме. Предполагается образование устойчивого комплексного иона $[Me_yL_x]^{n-}$ (где $n = ym - xl$, m и l — заряды катиона Me и аниона L); в р-ре имеют место следующие равновесия: $mRNH_4 + Me^{m+} \rightleftarrows MeR_m + mNH_4^+$, $RNH_4 + H^+ \leftrightarrows RH + NH_4^+$, $mRH + Me^{m+} \rightleftarrows R_mMe + mH^+$, $[Me_yL_x]^{n-} + xH^+ \rightleftarrows yMe^{m+} + xHL^{-l+1}$. Используя ур-ние Б. П. Никольского $q_н / q_{Me}^{1/m} = K \cdot a_н / a_{Me}^{1/m}$ и предположив, что конц-ия Me в катионите во много раз меньше его емкости и что коэфф. распределения $\eta = Me / (Me + q_{Me})$ (Me — общее кол-во ионов металла в виде Me^{m+} и $[ML]^{n-}$ в р-ре, q_{Me} — кол-во *мг-экв* металла на 1 *г* катионита), авторы получили выражение для η: $\eta = 1 : \{1 + \Gamma_\infty^m / [K_1a_н + K_2a_{NH_4})^m (1 + \xi) \alpha]\}$, где Γ_∞ — емкость катионита, K_1 и K_2 — константы обмена ионов металла соответственно на ионы H^+ и NH_4^+, $a_н$ и a_{NH_4} — активности ионов в р-ре, $\alpha = V / 1000$ (V — объём в *мл*), $\xi = [a_{MeL}] / [a_{Me}]$ (отношение активности комплексного иона к активности иона металла в р-ре). Таким образом, показано, что коэфф. распределения катиона между адсорбентом и р-ром является функцией констант обмена и констант комплексообразования. С увеличением константы комплексообразования коэфф. распределения увеличивается. Теоретич. выводы авторы применили для изучения возможности разделения Fe^{59} и Co^{60} в присутствии лимонной и щавелевой к-т. Уд. активность Fe^{59} составляла 2,94—2,98, Co^{60} — 68.5 и 371 *μкюри/мг*. Был применен катионит СМ-12 с функциональной SO_3H-группой и статич. емкостью 3,6—4 *мг-экв/г*. Для определения констант ионного обмена систем Fe^{2+} — H^+ и Co^{2+} — H^+ применяли р-ры Fe с конц-ией $1,5 \cdot 10^{-3}$—$3,2 \cdot 10^{-2}$ *г-экв/л* и $3.25 \cdot 10^{-4}$—$1,34 \cdot 10^{-1}$ *г-экв/л*. Константы определяли при 20° статич. методом. Для констант обмена получены величины $K_{ср}^{Co^{2+}} = 1,41$, $K_{ср}^{Fe^{2+}} = 1,46$. Описаны опыты по определению константы р-ции $[Me_yL_x]^{n-} + xH^+ \rightleftarrows yMe^{m+} \cdot xHL^{1-n}$ и коэфф. распределения Fe^{2+} и Co^{2+} между р-ром и катионитом. Разработан метод хроматографич. разделения Fe^{3+} и Co^{2+} (при соотношении 60 : 1) на СМ-12 с использованием 5%-ной лимонной к-ты. Полная десорбция Fe^{3+} происходит при pH 2,2—2,7; Co — при 5,6 (высота слоя катионита 14 *см*, диаметр колонки 0,9 *см*, объемная скорость 1,75 *мл/см² мин*. Для окисления Fe^{2+}, частично образующегося на колонке, применяют 0,5%-ный р-р H_2O_2. Т. А.

10050. Хроматографический полумикроанализ газов. VII. Анализ растворенных газов. Янак, Паралова (Chromatografická semimikroanalysa plynů. VII. Analysa rozpuštěných plynů. Janák Jaroslav, Páralová Iva), Chem. listy, 1953, 47, № 10, 1476—1480 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 2, 336—342 (резюме англ.)

Для определения газов, растворенных в нефтяных, минер. и рудниковых водах, а также других жидкостях хим. пром-сти, предложен полумикрометод с применением 50—250 *мл* жидкости. Продолжительность определения до 60 мин. Ток CO_2 вводят (см. рис.) трехходовым краном (1) в коническую колбу (2) емк. 300 *мл*, которая подогревается электрически (4). Колба (2) соединена с пипеткой (3), в которую помещают исследуемую жидкость. Последнюю вводят в колбу (2) после вытеснения воздуха из аппаратуры при помощи CO_2 через предохранитель (8). Газы проходят через холодильник (5) и трехходовый кран (6) в азотометр (7), наполненный конц. р-ром KOH. После установления общего кол-ва газов, производят их хроматографич. разделение (см. РЖХим, 1954, 18572). Описана аппаратура для отбора проб сильноуглекислых минер. вод, обеспечивающая отсутствие потерь газов, например H_2, а также приспособление для манипуляции с небольшими кол-вами жидкостей. Даны примеры анализа различных жидкостей на содержание в них H_2, воздуха, метана, этана, пропана, бутана ацетилена, этилена и метилацетилена. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 5771. Н. Т.



10051. Осциллографическая полярография. Гохштейн Я. П., Сурков Ю. А. (示波極譜分析法. Я. П. Гохштейн, Ю. А. Сурков)，化學世界，Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 9, 396—402, 408 (кит.) См. РЖХим, 1954, 23940.

10052. Электронный кулометр. Креймер, Фишер (Electronic coulometer. Kramer Kenneth W., Fischer Robert B.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 2, 415—416 (англ.)

Описана новая схема электронного кулометра, основанная на применении генератора пилообразного напряжения, позволяющего подбирать такую частоту, при которой общее кол-во импульсов в течение определенного периода времени пропорционально общему кол-ву электричества, протекающего через сопротивление в течение этого же периода времени. Для проверки работы прибора в электролитич. ванну вносили различные кол-ва $CuSO_4$. Установлено, что при употреблении электронного кулометра погрешность измерений составляет $\leqslant 1\%$. Я. Г.

10053. Неорганические соли в неводных растворителях. I. Кривые светопоглощения солей переходных металлов в диметилформамиде. Пфлаум, Попов (Inorganic salts in non-aqueous solvents absorption spectra of transition metal salts in dimethylformamide. Pflaum Ronald T., Popov Alexander I.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 2, 165—171 (англ.; резюме франц., нем.)

Кривые поглощения р-ров солей многих металлов в диметилформамиде (I) и в воде резко отличаются друг от друга по положению и высоте максимумов. Ниже приведены максимумы кривых поглощения (при ~25°) при конц-ии $1.0 \cdot 10^{-1}$—$2,0 \cdot 10^{-4}$ *M* и (в скобках) молярные коэфф. погашения: $Cr(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ 450 (60); 585 (55); $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 480 (50); 670 (48); $Cr(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 410 (18); 575 (16); $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 490; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (в присутствии HCl) 315 (6500); 362 (5800); $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (в присутствии HCl) 315 (7150); 362 (6750); $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 540 (40); $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 665 (277); $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 522 (22); $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 522 (18); $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 400 (15), 675 (5); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 420 (12). 620 (30); $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 400 (13), 670 (15); $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 400 (13), 670 (5); $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 700 (190); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 435 (160); $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 750 (30); $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 750 (35). Окраска р-ров хлорида и ацетата Mn(2+) непрерывно изменяется во времени без выделения осадка. В случае Fe поглощение обусловлено соединением Fe(2+). Различие окраски р-ров солей Co(2+) (хлорид — голубой, нитрат — красный, ацетат — фиолетовый) объясняется различной тенденцией молекул I и соответствующих анионов к вхождению в координационную сферу металла. Анионы, быстрее вступающие в процесс комплексообразования, вызывают наибольшее изменение спектра поглощения. Соли Ni(2+) дают зеленые р-ры (наибольшее отклонение от нормального спектра отмечено у $NiCl_2$). Влияние анионов на кривые поглощения р-ров ионов металлов в I убывает в последовательности: $Cl^- > CH_3COO^- > NO_3^- > ClO_4^-$. Резкое изменение окраски р-ров $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в I (от красного до синего) в присутствии Cl^- может быть использовано для определения Cl^-, а изменение окраски р-ра $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в I в присутствии воды — для аналитич. определения последней. При конц-ии $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ $4 \cdot 10^{-3}$ *M* можно определять $\leqslant 12\%$ воды. Метод применим для определения воды в хлориде кобальта. Добавление воды к р-ру $Cu(CH_3COO)_2$ в I резко снижает поглощение. Чувствительность определения Cu^{2+} в I выше таковой для аммиачного метода (коэфф. молярного погашения при 700 *mμ* равен 190 для р-ров в I, а коэфф. молярного погашения при 616 *mμ* для медно-аммиачного комплекса в водн. р-ре равен 56). А. З.

10054. Точный анализ на инфракрасном двухлучевом спектрофотометре. Шнурман, Кендрик (Accurate analysis with an infrared double-beam spectrophotometer. Schnurmann Robert, Kendrick Edward), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 8, 1263—1269 (англ.)

Рассматривается применение спектрофотометра Перкина — Эльмера модель 21 для двух- и многокомпонентного анализа. При точном анализе принимают во внимание ширину щели, характеристики кювет, силу трения между пером и бумагой, отсутствие стабильности на выходе усилителя. Каждую точку (или кривую) снимают 4 раза. При измерении оптич. плотности (ОП) вводят эмпирич. поправки на отклонение оптич. клина от линейности. Для каждого компонента (К) смеси выбирают аналитич. длину волны (АДВ), при которой данный К значительно больше поглощает, чем остальные К. Для каждого К при АДВ строятся кривые ОП — конц-ия и в области оптимальной ОП (соответствующей пропусканию 25—50%) проводят касательные к этим кривым. Касательная является лучшим приближением кривой, чем хорда, проведенная через начало координат и точку кривой в области оптимальной ОП. Наклон касательной представляет собой коэфф. поглощения данного К. Из ОП смеси при АДВ вычитают ОП точки пересечения соответствующих касательных с осью ОП. Каждую исправленную ОП умножают на показатель разбавления р-ра. Разбавление вызывается необходимостью работать в области оптимальной ОП. Конц-ии К вычисляют на основании коэфф. поглощения и исправляют на расхождение между эксперим. кривой ОП — конц-ия и ее касательной. К искусств. смесей этилбензола и *м*-, *о*- и *п*-ксилола определены с погрешностью ±0,4% от суммы. Промышленные фракции этих К в присутствии насыщ. углеводородов анализировали с погрешностью 0,2% (абс.) Двухлучевой прибор позволяет непосредственно записывать разность спектров образцов в двух лучах (дифференциальный спектр). При сравнении с чистым *п*-ксилолом в продажном *п*-ксилоле обнаружено 0, 64% *м*-ксилола. При анализе смеси, содержащей

60% изооктана и 40% *н*-гептана, погрешность определения ±0,1%. Последнее определение производят и на однолучевом приборе, но с большей затратой времени. Г. Т.

10055. **Газовый анализ методом измерения теплопроводности.** Виссер (Gas analysis by thermal conductivity measurement. Visser B. F.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 5, 507—512 (англ.)

Описано применение метода измерения теплопроводности для изучения скорости основного обмена в-в и исследования работы легких. Н. П.

10056. **Спектральный анализ с упрощенным эталонированием.** Аддинк (Leitprobenfreie Verfahren. Addink N. W. H.), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 703—708 (нем.)

Обзорная статья. Кратко описан метод добавок и ряд способов анализа с упрощенным эталонированием (работы авторов: W. Seidel, J. Eeckhout, C. E. Harvey, N. W. H. Addink, L. W. Strock, E. K. Jaycox, J. Gillis, L. D. Frederickson). Г. К.

10057. **Воспроизводимость значений интенсивностей спектральных линий в разряде активизированной дуги переменного тока.** Борзов В. П., Свентицкий Н. С., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 133—134

В качестве объективного критерия оценки воспроизводимости условий возбуждения спектра предлагается принять погрешность условного анализа, производимого по линиям меди разного характера возбуждения: CuI 2492,15 и CuII 2489,65 A (1). Погрешность определения искомых примесей в конкретных методиках анализа обычно близка к погрешности такого условного анализа. Были исследованы различные генераторы дуги переменного тока: ПС-39, ДГ-1, макет генератора типа ПС-39 с улучшенным разрядником и макет генератора с электронным устройством для поджига разряда (схема И. В. Подмошенского). Вероятная ошибка условного анализа, вычисленная по паре 1, для разных генераторов колеблется в пределах 1,5—8%. В. Б.

10058. **К вопросу о природе эффекта обыскривания при спектральном анализе металлических сплавов.** Куделя Е. С., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 136—138

Эффект обыскривания объясняется как результат двух процессов: избирательного окисления элементов и различной скоростью их диффузии из глубины пробы к поверхности. Экспериментально эта теория подтверждена путем получения кривых обыскривания при замораживании образцов в жидком кислороде или с предварительным нагревом до 1200°. Для уменьшения и устранения эффекта обыскривания рекомендуется: 1) применение ВЧ-источников или мощных импульсных источников с локализацией разряда; 2) нагрев образцов до т-р, близких к т-ре плавления металла, при помощи индукционных нагревателей. Этот способ в сочетании с ранее разработанной методикой (РЖФиз, 1955, 10205) сокращает обширный ассортимент спектральных эталонов. Т. Г.

10059. **О неоднородности образцов при спектральном анализе.** Ёсинага, Минами, Фудзита (分光分析における試料の不均質について. 吉永弘, 南茂夫, 藤田茂), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, **19**, № 4, 271—274 (япон.; резюме англ.)

С помощью квантометра выполнен колич. анализ различных образцов металлов и сплавов. Наблюдались отклонения, в некоторых случаях выходящие за предел точности, обусловленный фотометрич. погрешностью квантометра и устойчивостью режима искрового генератора. Эти отклонения, очевидно, указывают на негомог. распределение элементов в образце. Приведены результаты, полученные при исследовании влияния негомогенности на определение Fe в алюминии, Ti в стали и Mg в железе. Кроме того, обсуждены результаты определений Mn, Si и Ni в сортовой стали. Установлено различие между данными хим. и спектрального анализов. Л. Х.

10060. **Об испарении металлических электродов в дуге постоянного тока.** Скорняков Г. П., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 57—58

Оценивается влияние полярности и свойств в-ва электродов на испарение металлич. электродов в дуге постоянного тока. Наиболее очевидной является связь испарения с полярностью. При этом наметились 2 группы элементов: 1) Cu, Mg, Zn, Al, Si, Sn, Pb, C, Mo, W и 2) Fe, Co, Ni, Mn, Cr. Для элементов 1-й группы характерно более интенсивное испарение на аноде, для элементов 2-й группы — равное или более сильное испарение на катоде. Высказывается предположение об образовании отрицательных ионов Fe, Co и Ni в облаке дугового разряда. Б. Л.

10061. **Исследование влияния химического состава электродов и условий разряда на относительную скорость испарения частиц.** Золотухин Г. Е., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 67—70

В работе приводятся результаты сопоставления изменений относительной конц-ии частиц в плазме дуги и тепловых явлений, сопровождающих процесс испарения в дуге переменного тока. Е. Г.

10062. **Об учете фона при измерении интенсивностей спектральных линий фотографическим способом.** Шипицын С. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 138—139

Проведена эксперим. проверка правильности учета фона по соотношению $I_{л+ф} = I_л + I_ф$. Для получения почернений $S_{л+ф}$, $S_л$ и $S_ф$ щель спектрографа освещалась одновременно двумя источниками света. Свет дуги проходил через нижнюю щель промежуточной диафрагмы. Верхняя щель диафрагмы освещалась лампой накаливания. Небольшой экранчик, помещенный между диафрагмой и щелью спектрографа, загораживал часть пучков, благодаря чему можно было раздельно фотографировать фон, фон и линии вместе и отдельно линейчатый спектр. Найдено, что при большом фоне и не очень малой интенсивности линий $I_{л+ф} < I_л + I_ф$; разница достигает иногда 35—40%. При малом фоне и слабых линиях обнаружено незначительное по величине обратное соотношение $I_{л+ф} > I_л + I_ф$. Для правильного учета фона предлагается графич. метод. Графики строятся по эксперим. данным в координатах $\lg I_л$ и $\lg I_{л+ф}$ для различных значений фона. Такие кривые — изофоны — позволяют переходить от $\lg I_{л+ф}$ к $\lg I_л$ при разном значении фона. В. Б.

10063. **О кинетике парообразования вещества в электрической дуге.** Райхбаум Я. Д., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 70—72

Время парообразования компонентов руд измерялось по времени появления и исчезновения спектральных линий. Масса образца связана с временем испарения ур-нием: $t = am^k$. Определение a дает способ колич. сравнения летучести в-в в дуге. Величина k, равная 0,3—1, характеризует тип испарения. Для легколетучих элементов и соединений $k = 0,6—0,75$ и соответствует поверхностному парообразованию. В разряде в водороде a и k возрастают для Zn, Cd и Hg из-за повышения диффузии, теплопроводности и отсутствия оксидных пленок. Менее летучие Fe, Cu и Ag испаряются с постоянной скоростью; для них $k = 1$. При помощи микроскопа наблюдали размеры образцов в кратере дуги с целью выяснения закона изменения

диаметра при разных *к*. Кинетика испарения при разных т-рах изучалась при помощи электрода с независимым подогревом. При росте т-ры кратера интенсивность линий ряда металлов резко увеличивается при достижении точки кипения. Это дает способ измерения т-ры кипения с точностью до 10—20°. Г. К.

10064. **Некоторые экспериментальные доказательства столкновений атомов в источнике света при спектральном анализе. Строк** (Some experimental evidence of collision processes in spectrochemical analysis. Strock Lester W.), Appl. Spectroscopy, 1954, 8, № 3, 105—114 (англ.)

Плавленые синтетич. эталоны, содержащие CaO, MgO и SiO_2, смешивались в отношении 1:9 с металлич. Ge как внутренним стандартом и сжигались в дуговом разряде постоянного тока. Конц-ия SiO_2 в эталонах практически постоянна. Градуировочные графики в координатах $\lg J_{\text{ан}} / J_{\text{Ge}} - \lg C$ для линий Ca имеют наклон, равный единице. Графики для Mg по линиям: Mg 2779,8—Ge 3067,0; Mg 2776,69—Ge 2793,93; Mg 2795,52—Ge 3067,0 и Mg 2798,06 — Ge 2793,93 A имеют наклон меньше единицы. Наблюдается рост интенсивности линий Si при увеличении конц-ии Mg в эталонах (линии Si 2881,57; 2631,31; 2528,51 и 2987,64 A). Считая самопоглощение линий Mg полностью отсутствующим, автор объясняет замедленный рост интенсивности линий Mg ударами второго рода между атомами Mg и Si в плазме дуги, приводящими к обмену энергией и возбуждению атомов Si за счет атомов Mg. Г. К.

10065. **Возбуждение спектров электрическим разрядом в жидкой среде. Свентицкий Н. С., Таганов К. И.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 77

В низковольтном импульсном режиме удается подавить свойственное разряду в воздухе излучение сплошного спектра и получить линейчатый спектр, приемлемый для эмиссионного спектрального анализа. На примере определения Zn в латуни показана возможность резкого снижения влияния третьего элемента (кремния) при разряде под слоем CCl_4. Разряд в жидкой среде благоприятствует самообращению спектральных линий. Е. Г.

10066. **Спектральный анализ растворов. Свейда** (Ein Beitrag zur Lösungsspektralanalyse. Svejda H.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 251—256 (нем.; резюме англ., франц.)

Применен электрод в виде металлич. диска с углублениями, закрепляемый в штативе. Диск изготовляется из Cu для солянокислых р-ров и из Al для азотнокислых. Глубина высверленных в нем углублений 1 *мм*, диам. 7 *мм*. Углубления заполняются р-ром из микропипетки; верхний электрод — из соответствующего металла или угольный, сточенный на конце до диам. 2 *мм* и обожженный в течение 1 мин. Кроме анализа р-ров, при помощи описанной установки производят анализ непроводящих порошков; они набиваются в углубление под давлением и, таким образом, дозируются. Порошок может быть закреплен без давления, при помощи цапонлака или другого закрепляющего р-ра. При конц-иях ниже сотых долей процента ошибка анализа ~ 14%, при конц-иях до 1% ошибка ~ 10%. Т. Г.

10067. **Универсальный метод спектрохимического анализа непроводящих материалов. Бейнтема, Кронен** (Eine allgemeine Methode zur spectrochemischen Analyse von nichtleitenden Stoffen. Beintema J., Kroonen J.), Michrochim. acta, 1955, № 2-3, 345—357 (нем.; резюме англ., франц.)

1 ч. пробы смешивается с 4 ч. Li_2CO_3 и 20 ч. графита. Угольный электрод с тонкими стенками (0,4 *мм*) наполняется смесью и служит анодом при силе тока 7,5 *а*. Дуговой промежуток 6 *мм* поддерживается постоянным в течение времени полного испарения пробы. Верхний угольный электрод стачивается до диам. 2 *мм* на длину 16 *мм*. Помещенная в уголь проба покрывается сверху смесью графитового порошка и Li_2CO_3. Последний (буфер) стабилизирует т-ру разряда. Порошок графита уничтожает фракционное испарение компонентов пробы. Специфич. форма электродов, добавки графита и буфера резко увеличивают воспроизводимость и точность анализа, даже в случае применения синтетич. эталонов. Б. В.

10068. **Применение импульсного разряда для спектрального анализа смесей газов. Бочкова О. П., Шрейдер Е. Я.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 75—76

С целью одновременного возбуждения спектров нескольких газов в разрядной трубке применен импульсный разряд от батареи конденсаторов емк. 2—10 *μф*, заряжаемых от выпрямителя при напряжении 1,5—3 *кв*. Электроды сделаны из Ni, поджиг разряда производится токами Тесла. В спектре наблюдаются дуговые линии компонентов с высоким потенциалом возбуждения и искровые линии компонентов с низким. Чувствительность обнаружения He 0,04%. Возможен колич. анализ с вероятной ошибкой ±5%. Г. К.

10069. **Практические результаты производственного контроля при помощи аппаратуры фирмы «Радио-Синтез» для непосредственного анализа. Применение пучка лучей нулевого порядка, отраженного сеткой спектрографа, в качестве эталона. Ханник, Ханс, Лакомбль** (Résultats pratiques de contrôle de fabrication obtenus à l'aide de l'appareillage d'analyse directe de Radio-Synthèse. Utilisation du faisceau réfléchi par le réseau (ordre zéro) comme référence. Hannick A., Hans A., Lacomble M.), Rev. univers. mines, 1955, 11, № 2, 81—85 (франц.)

Описано устройство и режим работы аппаратуры «Мак-Электроник» (фирмы Радио — Синтез, Брюссель, Бельгия) для непосредственного спектрального колич. анализа сплавов на основе Zn, содержащих в качестве примесей 9 различных элементов, а также для определения примесей Bi, Cu и Cd в сплавах на основе Pb, примесей Pb и Cu в сплавах на основе Cd, примесей Fe и Cu в сплавах на основе Al (с применением обратной полярности) и примесей Al и Si в сталях с применением линии Fe в качестве гомологич. линии. Полученные данные свидетельствуют о хорошей воспроизводимости результатов анализа при примененной аппаратуре и их очень небольшом разбросе: 0,001% для Al в сталях, 0,01% для Si в сталях. Отмечено значительное уточнение результатов анализа при применении в качестве эталона пучка лучей нулевого порядка. Режим процесса: 1) для Al — емкость 10 *μф*, индуктивность 360 *μгн* сопротивление 5 *ом*, межэлектродный промежуток 1 *мм*, предварительное обыскривание 5 сек. (графитовый электрод), выдержка ~ 20 сек.; 2) для Si — емкость 40 *μф*, индуктивность 360 *μгн*, сопротивление 50 *ом*, межэлектродный промежуток 3 *мм*, предварительное обыскривание 5 сек., выдержка ~ 20 сек. Д. Н.

10070. **Методика полуколичественного спектрального анализа на 40—50 элементов в горных породах. Хохлов В. В., Протопопов В. Н., Денисенко Л. И., Смирнова Е. Я., Тимонина З. Г.**, Изв. АН СССР, сер физ., 1955, 19, № 1, 115—116

Работа предпринята с целью уточнения метода М. М. Клера (РЖФиз, 1955, 10228). Применен метод ослабления линий при следующих условиях: 1) эталоны приготовляются на основе природных соединений, 2) для определения содержания в больших пределах

конц-ий используются прямолинейные участки калибровочных кривых для линий разной чувствительности. Метод проверяли определением Bi, Sn, V, Pb, Mo в различных горных породах. На основании сотен анализов выведена средняя погрешность в ±60%, что составляет значительно бо́льшую точность, чем в проводившихся ранее определениях. Составлена инструкция по приближенному колич. спектральному анализу на 40—50 элементов в горных породах. К инструкции прилагается атлас спектральных линий. Т. Г.

10071. Спектральное определение металлов в неметаллических образцах. Джиллетт, Бойд, Шуркус (Spectrochemical determination of metallic elements in nonmetallic samples. Gillette J. M., Boyd B. R., Shurkus A. A.), Appl. Spectroscopy, 1954, **8**, № 4, 162—168 (англ.)

Анализ продуктов износа в смазочных маслах. Продукты износа содержатся в кол-ве 0,0001—0,01%; специально вносимые металлич. примеси — от 0,1% до нескольких процентов. Для анализа жидких масел употребляли вращающийся электрод. Возбуждение спектра в обычных условиях приводит к воспламенению масла. Необходимое охлаждение получали применением массивной Al-лодочки и массивной Cu-оси. Спектр возбуждали в разряде низковольтной искры при емк. 50*μф* и индуктивности 430 *μгн*; сопротивление 50 *ом*. Чувствительность определений Si, Pb, Ca, Fe, Cu, Cr и B составляет 0,0001—0,0009%. Анализ производили при помощи квантометра. Средняя воспроизводимость ±5%. Анализ цемента. 100 *мг* образца, измельченного до 200 меш, смешивали со 150 *мг* B_2O_3 (флюс) и 800 *мг* графита. Смесь прессовали в таблетки диам. 12,7 *мм* под давл. ~5500 *кг/см*². Спектр возбуждали в разряде конденсированной искры при емк. 0,007 *мф* и индуктивности 360 *μгн*. Указанным способом определяли Si, Al, Mg, Fe, Ti и Mn. Для определения K и Na в цементе употребляли таблетки состава: 1 ч. пробы, 1 ч. Cu и 0,75 ч. CuO. Cu увеличивает чувствительность определения щел. металлов. С целью увеличения точности анализа таблетки употребляли в качестве вращающегося электрода при верхнем Cu-электроде. Воспроизводимость результатов ~3%. Элементом сравнения служит Ca. Определяемые конц-ии находили по отношению к предполагаемому содержанию CaO и, если сумма конц-ий отличалась от 100%, все конц-ии умножали на поправочный множитель (100/сумма конц-ий). Более высокие результаты анализа цемента получали при сплавлении образца в печи со смесью $LiCO_3$-B_2O_3 в королек, который затем брикетировали с графитом. При анализе Ni-руд пробы сплавляли и брикетировали в таблетки. Ошибка при 3-кратном определении не превышает 1,2%. Для анализа руд и шлаков применена рентгеноскопия. Рентгеновские лучи возбуждают вторичную эмиссию в образце, которая характеризует состав в-ва. Спектральная область 0,3—3 А. Чувствительность определений в некоторых случаях конкурирует с возможностями спектрального анализа. Б. Л.

10072. Масс-спектрометрический анализ ионов, образующихся в автоэлектронном микроскопе. Инграм, Гомер (Mass spectrometric analysis of ions from the field microscope. Inghram Mark G., Gomer Robert), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 7, 1279—1280 (англ.)

Идентифицировали ионы H^+, H_2^+, D_2^+, D^+, O_2^+, HD^+, $C_2H_6^+$, $C_2H_5^+$, $C_2H_2^+$, изучали механизм их выделения с W-наконечников в видоизмененном автоэлектронном микроскопе Мюллера (Müller E. W., Feldemission, Ergeb. exakt. Naturw., 1953, 27, 290) под действием сильного электростатич. поля. В микроскопе был помещен экран с отверстием, через которое луч проходил в масс-спектрометр с электронным усилителем. Измерения показали, что при усилении поля ионы образуются дальше от наконечников. При поле > 6 *в*/А высота пиков кривой ток — напряженность уменьшается, а ширина увеличивается. При этом преобладает автоионизация на расстоянии 3—100 А от наконечника и происходит расщепление. При более слабом поле ионизация происходит на расстоянии 5 А от наконечника. Ионизация этого типа объясняется туннельным эффектом электронов. При увеличении напряженности поля ионизация происходит дальше от поверхности и переходит в чистую автоионизацию. Этим объясняются особенности ионизации атомов и молекул, удерживаемых на поверхности металла двухэлектронной связью; невозможность обнаружения O^+, повидимому, обусловлена большой энергией связи атомного кислорода с W. Н. С.

10073. Катодно-люминографический метод анализа. Хакомори (陰極線ルミノグラム法. 箱守新一郎), 化學の領域 Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1954, **8**, № 4, 1—7 (япон.)

Обзор. Библ. 12 назв. Е. Т.

См. также: Спектральный анализ 10186. Полярография 9471—9473, 9477, 9483, 9484. Хроматография 9523, 9524, 9526; 3101Бх. Измерение pH 8943, 9449. Др. вопр. 9059, 10188; 3119Бх

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

10074. О составе некоторых труднорастворимых нитрокобальтиатов и микроопределение калия. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Глазунова З. И. В сб.: Применение меченых атомов в аналит. химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 29—36

С помощью изотопа Co^{60} изучалась зависимость состава нитрокобальтиатов K, Rb, Cs и Tl от конц-ии этих ионов в осаждаемом р-ре, pH среды и продолжительности действия реактивов. С понижением конц-ии K, Rb и Cs относительное содержание их в осадке понижается. Наиболее устойчивый состав имеют $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ и $Tl_3[Co(NO_2)_6]$, образующиеся независимо от конц-ии K и Tl в р-ре. На состав осадков влияет pH и в случае нитрокобальтиата Tl продолжительность действия реактивов. Разработана методика радиометрич. определения 0,5—0,1 *мг* K в виде $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ и 0,1—0,12 *мг* K в виде $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$. К 0,5 *мл* исследуемого р-ра в центрифужной пробирке добавляют 0,06 *мл* (2 капли) 2 н. CH_3COOH, 0,25 *мл* насыщ. р-ра NaCl (при определении 0,5—0,1 *мг* K) или 0,25 *мл* р-ра $AgNO_3$ (при определении 0,1—0,12 *мг* K), 0,25 *мл* 5%-ного р-ра $Co(NO_3)_2$ (с уд. активностью соответственно 3700 или 10 400 имп/мин на 1 *мг* Co), 0,25 *мл* 50%-ного р-ра $NaNO_2$, перемешивают и оставляют на 3 часа. Р-р с осадком центрифугируют, жидкость отсасывают, осадок промывают (промывная жидкость 1 *мл* конц. CH_3COOH, 10 *мл* C_2H_5OH, 90 *мл* H_2O) и определяют активность. В шамоте и полевом шпате, содержащих 2,16 и 7,21 % K, найдено соответственно 2,11 ± 0,02% K в виде $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ и 7,0 ± 0,09% K в виде $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Н. Ч.

10075. Спектральное определение меди в железных рудах. Хэ И-чжэнь, Ван Чжэн-шу (鐵礦中微量銅的光譜分析. 何怡貞, 王植樞), 物理學報, Ули сюэбао, 1954, **10**, № 4, 347—364 (кит.; резюме англ.)

Разработан спектрографич. метод для массовых определений Cu в обогащенных Fe-рудах. Установлено, что порошковый метод удобен при применении среднего кварцевого спектрографа и активированной дуги пере-

менного тока между угольными электродами в качестве источника возбуждения. Для сведения к минимуму неустойчивости процесса горения образца, электроды подвергают предварительному обжигу в течение 1 мин. и затем набивают смесью равных по весу кол-в руды и угольного порошка. Избранные аналитич. пары линий: при содержании Cu 0,05—0,3% Cu 2824, 369 — Fe 2824, 67; при содержании Cu 0,3—1,0% Cu 2824, 369 — Fe 2828, 813. Результаты спектрального анализа контролировали хим. методом; при анализе указанными методами 110 образцов в 80% случаев расхождения между результатами не превышали 0,02%. Л. Х.

10076. К вопросу определения меди в почве. Вестерхофф (Beitrag zur Kupferbestimmung im Boden. Westerhoff H.), Landwirtsch. Forsch., 1955, **7**, № 3, 190—192 (нем.; резюме англ.)

Навеску почвы 10 *г* встряхивают на трясучке со 100 *мл* разб. HNO_3 (в 1 *л* р-ра содержится 30 *мл* HNO_3, уд. в. 1,39) в течение 2 час. 25 *мл* фильтрата обрабатывают 2 *мл* 0,5%-ного р-ра $KMnO_4$, нагревают до кипения и добавляют 0,5 *мл* 5%-ного р-ра $H_2C_2O_4$ (р-р обесцвечивается). После охлаждения смесь разбавляют до ~50 *мл* и добавляют 1 *мл* насыщ. р-ра Na_3PO_4, 4 *мл* 50%-ного р-ра лимоннокислого натрия, 4 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,91) и 1 *мл* р-ра, содержащего 1 *г* диэтилдитиокарбамата Na в 100 *мл* 0,01 н. NaOH и встряхивают. Затем добавляют 15 *мл* CCl_4, встряхивают 1 мин., фильтруют через сухой фильтр и колориметрируют со светофильтром S 45 при толщине слоя 3 *см*. Калибровочную кривую строят по р-рам с $\leqslant 40\gamma$ Cu. Результаты описанного метода хорошо согласуются с данными, полученными при экстрагировании почвы HCl, и методом Штаппа и Веттера с *Aspergillus niger*. Описанным методом производят до 30 анализов в день. Б. Т.

10077. Колориметрическое микроопределение меди в растениях при помощи 2,2'-дихинолина. Коппе, Дюсе, Кальве, Ба (Microdosage colorimétrique du cuivre dans les végétaux par la 2-2' diquinoléine. Coppenet M., Ducet G., Calvez J., m-me, Bats J.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1954, **A5**, № 4, 597—600 (франц.)

Для определения Cu образец (1 *г*) сжигают с HNO_3 + + $HClO_4$ (Kahane E., Action de l'acide perchlorique sur les matiéres organiques et ses applications analytiques. Hermann et Co., Paris, 1934), р-р нейтрализуют до pH 4—5, приливают 1 *мл* 20%-ного р-ра виннокислого Na, 1 *мл* 20%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и 5 *мл* 0,02%-ного р-ра 2,2'-дихинолина в изоамиловом спирте (I), взбалтывают 2 мин., центрифугируют, отделяют органич. слой и фотометрируют при 540 *мμ* в электрофотометре Менье с зеленым фильтром в 1-*см* кювете. 1 γ Cu (в 5 *мл* спирта) соответствует ~5 делениям прибора. Оптич. плотность, измеренная в спектрофотометре Бекмана для 1-*см* кюветы, составляет 0,125 для 5 γ Cu в 5 *мл* I. Возможна визуальная колориметрия (погрешность 0,5 γ). Стандартные р-ры Cu и р-р сравнения готовят из 2 *мл* $HClO_4$ и 5 *мл* HNO_3. Fe, Mn, Zn не мешают. Н. С.

10078. Определение малых количеств магния при помощи эриохром черного. Гассер (The determination of small amounts of magnesium with eriochrome black. Gasser J. K. R.), Analyst, 1955, **80**, № 951, 482—484 (англ.)

Для колориметрич. определения малых кол-в Mg в присутствии больших кол-в Ca с помощью эриохром черного (I) строят калибровочные кривые для Ca и Mg по отдельности. Аликвотную порцию р-ра, содержащего 10—100 *мг* Mg разбавляют до 20 *мл*, прибавляют 1 н. NaOH до щел. р-ции по индикаторной бумаге, смоченной бромтимоловым синим, добавляют 10 *мл* боратного буферного р-ра (pH ~ 9,2) и 5 *мл* 0,04%-ного р-ра I в абс. CH_3OH. По pH-метру доводят pH р-ра до 9,5 ± 0,02 добавлением 1 н. NaOH, разбавляют р-р до 50 *мл* и фотометрируют в спеккер-фотометре с фильтром (520 *мμ*). По калибровочным кривым для Ca и Mg строят поправочную кривую, в которой ординатой является поправочный коэфф. (в *мг/л* Mg), а абсциссой конц-ия Ca (в *мг/л*). В присутствии Ca определяют Mg по первоначальной калибровочной кривой (*а*), пренебрегая содержанием Ca. Затем находят содержание Ca + Mg (*в*) титрованием комплексоном III и Ca — по разности *в* — *а*; для определения истинного содержания Mg из *а* вычитают поправочный коэффициент. А. З.

10079. Титрование магния в присутствии алюминия. Ритчи (Titration of magnesium in presence of aluminium. Ritchie J. A.), Analyst, 1955, **80**, № 950, 402 (англ.)

При титровании Mg^{2+} р-ром комплексона III в присутствии Al^{3+} и употреблении для маскировки последнего триэтаноламина (РЖХим, 1955, 5762) рекомендуется охлаждать р-р перед титрованием до т-ры ниже 5°. При этом конечная точка титрования отчетлива, а чисто голубой цвет сохраняется $\geqslant 1$ часа, если р-р продолжает оставаться холодным. А. М.

10080. Комплексометрический метод определения магния в солях, карналлитах и борсодержащих рудах. Казаринова-Окнина Б. А. Завод. лаборатория, 1955, 21, № 6, 644—646

Для определения Mg в карналлите к нейтр. или слабокислому р-ру, содержащему в 25—50 *мл* 1—30 *мг* Ca, прибавляют по каплям 10—20%-ный р-р NaOH до pH12+ избыток 2—5 капель. Добавляют 0,2—0,3 *г* свежеприготовленного индикатора мурексида и титруют 0,1 н. комплексоном III (I) до перехода окраски в фиолетовую. В отсутствие Ca титруют с индикатором эриохром черным (II). При определении Mg и Ca с II к р-ру, содержащему в 100 *мл* 30 *мг* Mg и Ca, добавляют 10 *мл* аммонийноаммиачного буфера (67 *г* NH_4Cl и 570 *мл* 25%-ного р-ра NH_4OH разбавляют до 1 *л*), 7—8 капель II и титруют I до перехода окраски в синюю. Для определения Ca и Mg в боратовых рудах из солянокислого р-ра осаждают NH_4OH полуторные окислы, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают до 30—50 *мл* и титруют, как указано выше. При определении Ca в присутствии PO_4^{3-} к кислотной вытяжке добавляют 25 *мл* I и при pH 12 оттитровывают избыток I 0,1 н. $CaCl_2$ до изменения окраски в розовую. Для определения Mg к 50 *мл* кислой вытяжки прибавляют 25 *мл* I, 10 *мл* аммонийноаммиачного буферного р-ра, 8—10 капель II, разбавляют до 100 *мл* и титруют 0,1 н. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ до изменения окраски в малиново-фиолетовую. Б. Т.

10081. Стабилизация пурпурата аммония для применения в колориметрии. Диггинс (The stabilisation of ammonium purpurate for colorimetric use. Diggins F. W.), Analyst, 1955, **80**, № 950, 401—402 (англ.)

Для определения Ca в жидких биологич. средах по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 40010) применяют пурпурат аммония (мурексид) (I), содержащий в качестве стабилизатора C_2H_5OH и сохраняющийся при комнатной т-ре 8 час. При работе с этим реактивом интенсивность окраски эталонных р-ров $CaCl_2$ быстро уменьшается. Рекомендуется стабилизировать I дважды перегнанным 2-метоксиэтанолом (II). I растворяют в небольшом кол-ве воды, а затем разбавляют II. При комнатной т-ре реактив сохраняется 1 неделю. II применим в качестве разбавителя р-ров при колориметрировании. Окраска р-ров стабильна $\leqslant 30$ мин. после смешения с реактивом. А. М.

10082. **Использование катионитов для определения содержания кальция и магния в железной руде.** **Усатенко Ю. И., Даценко О. В.** (應用陽離子交換劑測定鐵礦中的鈣和鎂. Ю. И. Усатенко, О. В. Даценко), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 8, 370—372 (кит.) Перевод из ж. Завод. лаборатория 1948, **14**, № 11. А. Б.

10083. **Флуорометрическое определение алюминия и галлия в смеси их оксинатов.** **Коллат, Роджерс** (Fluorimetric determinations of aluminium and gallium in mixtures of their oxinates. Collat Justin W., Rogers L. B.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 961—965 (англ.)

Флуорометрическое определение Al и Ga в смеси р-ров их оксинатов в $CHCl_3$, основано на различной их чувствительности к различным длинам волн возбуждающего излучения. Спектрофотометр Бекмана (модель DU) был модифицирован для определения флуоресцентных спектров индивидуальных компонентов; другой спектрофотометр использован для создания монохроматич. возбуждающего излучения. $\leqslant 10$ *мл* анализируемого р-ра, 0,05*M* по HCl, помещали в экстракционную колбу с 3 *мл* 0,1%-ного р-ра оксина и 10 *мл* 1*M* CH_3COONH_4. Полученный р-р экстрагировали 2 порциями $CHCl_3$ по 10 *мл*, и объединенный экстракт разбавляли $CHCl_3$ до 50 *мл*. Аликвотную порцию 3 *мл* помещали в 1-*см* кювету спектрофотометра Бекмана и производили измерения в единицах шкалы светопропускания при 365 и 436 *мμ*. Производили также измерения при 365 *мμ* для стандартного р-ра хинина. Вычисляли «хининовый эквивалент» флуоресценции оксината, основываясь на том, что флуоресценция хинина пропорциональна его конц-ии. При 436 *мμ* хинин не флуоресцирует, поэтому значения флуоресценции хинина при 365 *мμ* использовали для вычисления хининового эквивалента флуоресценции при 436 *мμ*. Ф. Л.

10084. **Спектральное определение галлия в смесях.** **Моррис, Бруэр** (The spectrochemical determination of gallium in blende. Morris D. F. C., Brewer F. M.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 2, 88—90 (англ.)

Для подтверждения правильности определений Ga в смесях радиоактивационным методом разработан спектральный метод определения Ga, основанный на применении прикатодного слоя дугового разряда постоянного тока между угольными электродами. Нижний электрод обтачивался на конце до диам. 3 *мм* с отверстием глубиной 4 *мм* и диам. 1,6 *мм*. Верхний электрод обтачивался аналогично, но без отверстия. Прикатодный участок выделялся трехлинзовой системой. В качестве внутреннего стандарта выбран Zn. Применена аналитич. пара линий: Ga 2943,6—Zn 3072,1 А. Спектр фотографировался на большом спектрографе Хильгера. Сила тока 9*a*. Время экспозиции 40 сек. Эталоны готовились посредством разбавления чистой Ga_2O_3 минералогической смесью без Ga_2O_3 с перемешиванием в агатовой ступке в течение 30 мин. Ошибка анализа в интервале 0,005—0,02% Ga составляет $\sim$5%. Соответствие между результатами спектрального и радиоактивационного методов хорошее. Б. Л.

10085. **Органические соосадители (коллекторы). Соосаждение индия.** **Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В.** В сб.: Применение меченых атомов в аналит. химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 24—28

При осаждении иодида метилового фиолетового из 0,2—1 н. H_2SO_4 добавлением к р-ру иодидов происходит очень полное увлечение в осадок In, если конц-ия иодидов не ниже 0,5 *M*. Индий полностью осаждается при разбавлении $1:2\cdot10^{10}$. При конц-ии иодидов $<0{,}01$ *M* In не соосаждается. Это обстоятельство используется для его отделения от прочих элементов, в частности от элементов, образующих малорастворимые иодиды или соосаждаемые комплексные иодидные анионы (Zn, Cd, Bi, Hg, Sb, Sn, Pb, Cu). Вначале при невысокой конц-ии иодидов осаждаются эти прочие элементы. Осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют иодид и метиловый фиолетовый и соосаждают In со вторым осадком иодида метилового фиолетового. Осадки озоляют при т-ре $\leqslant 450°$. Методика проверена при помощи радиоактивного изотопа In^{114}. В. С.

10086. **Точный экспресс-метод определения титана в минералах.** **Акст** (Szybkościowa i dokladna metoda oznaczania tytanu w minerałach. Axt Marian), Przegl. geol., 1955, № 6, 293—294 (польск.)

Перевод; см. Ingénieur chimiste (Бельгия), 1935, **19**, март-апрель. Т. А.

10087. **Прямое комплексометрическое титрование циркония версеном с применением SPADNS.** **Банерджи** (Direct comlexometric titration of zirconium with versene using SPADNS. Banerjee Gurupada), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 2, 105—111 (англ.)

Малые кол-ва Zr (8,97—100 *мг* в объеме 50 *мл*) определяют прямым титрованием Zr р-ром комплексона III в присутствии SPADNS (Na-соль *п*-сульфофенилазохромотроповой к-ты) в качестве индикатора. В конечной точке малиново-розовая окраска комплекса Zr с SPADNS переходит в оранжево-красную. Конец титрования отчетлив при pH 1,5—2,5. Не мешают Ce^{3+} и La^{3+}. При титровании Zr в смеси с Fe^{2+} и Fe^{3+} предварительно добавляют аскорбиновую к-ту. Изучено действие UO_2^{2+} и других катионов и анионов на титрование. Ф. Л.

10088. **Определение циркония в магниевых сплавах при помощи *п*-бром- или *п*-хлорминдальной кислоты.** **Папуччи, Клингенберг** (Determination of zirconium in magnesium alloys using *p*-bromo- or *p*-chloromandelic acid. Papucci Roland A., Klingenberg Joseph J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 835—836 (англ.)

Навеску сплава 0,25—2 *г* обрабатывают при нагревании разб. HCl (1 : 4). В присутствии Zr, нерастворимого в к-те, р-р фильтруют (фильтрат А). К фильтрату А добавляют 0,1 *M* р-р *п*-бром- или *п*-хлорминдальной к-ты из расчета 50 *мл* на 0,25 *г* пробы, перемешивают, выдерживают 20 мин. при 80—85° и охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают 10—12 порциями воды, озоляют во взвешенном Pt-тигле, прокаливают при 1000° и взвешивают в форме ZrO_2. При определении Zr, нерастворимого в к-те, фильтр с осадком помещают в Pt-чашку, озоляют и прокаливают при 1000°. Остаток сплавляют с 1—3 *г* $KHSO_4$, растворяют в HCl или H_2SO_4 (1 : 1) и р-р разбавляют до $\sim$50 *мл*. При определении общего содержания Zr этот р-р присоединяют к фильтрату А и ведут определение, как описано выше. Результаты описанного и колориметрич. метода с ализарином красным S практически совпадают. Ф. Л.

10089. **Определение тория при помощи органических оснований.** **Дешмукх, Ксавьер** (Determination of thorium by organic bases. Deshmukh G. S., Xavier J.), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 4, 233—234 (англ.)

Предложено определение Th осаждением его из водн. р-ров хлоридов (или нитратов) р-рами органич. оснований: *о*-толидина, дианизидина, *п*-фенилендиамина. К 10 *мл* р-ра соли Th добавляют 20—30 *мл* спирта и р-р нагревают до 90°. Прибавляют при перемешивании спирт. р-р основания, затем 5—10 *мл* спирта и смесь кипятят. Через 1 час осадок отфильтровывают через фильтр ватман № 40, промывают холодным спиртом,

сушат и прокаливают до ThO_2. Для получения воспроизводимых результатов р-ры осадителей прибавляют к почти кипящему р-ру соли Th, содержащему эквивалентное кол-во спирта, и продолжают кипячение в течение нескольких минут после осаждения Th-комплекса. Для определения Th в присутствии 3-валентных элементов группы редких земель (Ce, La, Y и Er) применяют *о*-фенетидин и *о*-анизидин. К известному объему р-ра соли Th, смешанному с р-рами солей вышеназванных элементов, добавляют спирт, затем спирт. р-р *о*-фенетидина или *о*-анизидина. Осаждение заканчивается через 20—30 мин.; через 6 час. осадок отфильтровывают через фильтр ватман № 40, промывают холодным спиртом и затем горячим 50%-ным спиртом. Осадок растворяют в небольшом кол-ве 2 н. HCl, р-р разбавляют до ~ 50 *мл* и Th осаждают повторно. Осадок промывают спиртом, высушивают и прокаливают до постоянного веса в форме ThO_2. Точность описанных методов удовлетворительная. В. Р.

10090. Определение тория с применением органических реактивов: различные методы, основанные на использовании *n*-аминосалициловой кислоты. Датта, Банерджи (Determination of thorium with organic reagents: Different methods using *p*-aminosalicylic acid. Datta Sachindra Kumar, Banerjee Gurupada), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 1, 23—27 (англ.; резюме нем., франц.)

Метод определения Th основан на его колич. осаждении при действии *n*-аминосалициловой к-ты (I). Для колич. выделения Th должны быть соблюдены 2 условия: 1) pH конечного р-ра должен составлять 4—5,6 и 2) для облегчения коагуляции образующегося осадка в р-р, из которого производят осаждение, добавляют 0,2—1,8 *г* CH_3COONH_4 на 0,022 *г* Th. Осаждение ведут из р-ра, нейтрализованного по конго красному. К этому р-ру добавляют по 0,2 *г* CH_3COONH_4 на каждые 0,02 *г* Th. К аликвотной порции р-ра приливают горячий 2%-ный водн. р-р I до полного осаждения. Осадок промывают горячей водой, подсушивают, прокаливают до постоянного веса и взвешивают в форме ThO_2. При 5,5—88 *мг* ThO_2 погрешность $< 4\%$. Th определяют также одним из двух вариантов объемного способа. По первому варианту осадок $(C_7H_6O_3N)Th(OH)_3 \cdot 3H_2O$ отфильтровывают, отмывают избыток **I**, растворяют в HCl (1 : 1) и р-р количественно переносят в спец. колбу для галоидирования. К р-ру добавляют несколько капель р-ра индикатора (0,2 *г* индигокармина и 0,2 *г* стифниновой к-ты растворяют в 100 *мл* воды). Затем к р-ру добавляют 0,5—1 *г* KBr и титруют его стандартным р-ром $KBrO_3$ до появления желтой окраски за счет свободного Br_2. Последний после добавления избытка KJ определяют иодометрически. 1 *мл* 1 н. $KBrO_3$ эквивалентен 0,05803 *г* Th. Во втором варианте объемного метода к р-ру осадка $(C_7H_6O_3N)Th(OH)_3 \cdot 3H_2O$ в HCl, охлажденному до 0°, добавляют избыток стандартного р-ра JCl в лед. CH_3COOH, выдерживают смесь 3 мин. в темноте и затем титруют ее р-ром $Na_2S_2O_3$ по крахмалу. 1 *мл* 1 н. JCl эквивалентен 0,1160 *г* Th. По точности объемные методы не уступают весовому. Н. П.

10091. Комбинированный электрохимический метод определения олова и сурьмы. Багдасаров К. Н., Сообщ. о науч. работах членов Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, № 1, 15—17

Небольшие кол-ва Sb и Sn ($\geqslant 3$ *мг/л*) в присутствии больших кол-в Zn (~100 *г/л*) осаждают на омедненном Pt-катоде при потенциалах —0,650 *в* и от —0,850 до —0,950 *в* соответственно (объем р-ра 100—1000 *мл*). pH 1,5, т-ра 100°, конц-ия сегнетовой соли 0,073 *моль/л*.) Для предотвращения корродирующего действия Cl_2 в электролит добавляют 1% $NH_2OH \cdot HCl$. Продолжительность электролиза 2 часа. Точность 5%. В присутствии больших кол-в Sn осадок после окончания электролиза растворяют в 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 2) до появления красной «подкладки» Cu, переносят р-р в мерную колбу емк. 25 *мл*, прибавляют 0,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 3 капли р-ра желатины, разбавляют до метки конц. HCl и полярографируют. Не мешают Al^{3+}, Ni^{2+}, Cr (3+), Zn^{2+} до 0,05 *моль/л*. Те же результаты получены на никелированном Pt-электроде при pH 2,0. Если осаждение проводят на нихромовом электроде при pH 2—2,5, то осадок, содержащий 3—5 *мг* Sb и Sn растворяют в смеси 2 *мл* H_2SO_4 и 5 *мл* HCl, добавляют 2—3 капли пергидроля для предотвращения вытеснения олова никелем, удаляют избыток H_2O_2 введением $NH_2OH \cdot HCl$ и полярографируют. Осаждение Sn и Sb из азотно-виннокислых р-ров на никелированном Pt-электроде проводят при pH 5,5—6,0 и т-ре 90—100°. При определении Sn и Sb в электролитах Pb, последний осаждают H_2SO_4, осадок отфильтровывают, промывают, в фильтрат добавляют HCl до pH 1,5 и производят электролиз Sn и Sb из кипящего р-ра при потенциале 1,2 *в*. Определение заканчивают полярографич. методом. Н. Ч.

10092. Полярографическое определение олова в металлической меди. Пятницкий И. В., Данилова В. Н. (金屬銅中錫的極譜分析測定法. И. В. Пятницкий, В. Н. Данилова), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, **9**, № 11, 497—498 (кит.) См. РЖХим., 1954, 31107.

10093. Спектрографическое определение свинца в свободной от кислорода высокоэлектропроводной меди. Дил (Spectrographic determination of lead in oxygen-free, high-conductivity copper. Deal Samuel B.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 753—755 (англ.)

В отличие от ранее опубликованных способов спектрального определения свинца в меди (Breckpot R., Naturwet. tijdschr., 1934, **16**, 139—143), в которых анализу подвергался порошок окиси меди, полученный из р-ра пробы, предлагается непосредственный анализ металлич. образцов в дуге переменного тока. Спектрограф — большой, фирмы Бауш и Ломб по Литтрову; ширина щели 10 μ. Навеска образца 5 ± ± 0,1 *мг*, взятая на торзионных весах, помещается в неглубокое (0,8 *мм*) отверстие нижнего графитового электрода. Верхний электрод заострен; дуговой промежуток 5 *мм*. Источник света — дуга переменного тока. Время экспозиции 30 сек., сила тока 3,5*а*. Аналитич. пара линий: Pb 2833,1 — Cu 2858,7 Å, фон учитывается. В качестве эталонов использованы 3 производственных образца меди, содержание свинца в которых (0,00049; 0,0009 и 0,0019%) установлено колориметрич. дитизоновым методом. Градуировочный график в координатах $\lg I_{Pb}/I_{Cu} - \lg C$ имеет наклон, близкий к 45°. Расхождения между параллельными определениями—спектральными и колориметрическими — не превышает 10%. Е. Г.

10094. Определение малых количеств висмута в свинце и сурьмяно-свинцовых сплавах. Файандер (Determination of small amounts of bismuth in lead and antimonial lead alloys. Fiander S. J.), Analyst, 1955, **80**, № 951, 476—478 (англ.)

Быстрый метод определения малых кол-в Bi в свинце и Sb-Pb-сплавах и олове основан на осаждении Bi 9-метил-2,3,7-триокси-6-флуороном (I). К навеске свинца 1 *г* добавляют 15 *мл* воды и 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,42), нагревают до растворения, кипятят до удаления бурых паров, добавляют 100 *мл* воды и при перемешивании приливают 20%-ный р-р NaOH до появления неисчезающего помутнения. Добавляют HNO_3 по каплям до осветления р-ра, нагревают почти до кипения и снова приливают 20%-ный р-р NaOH до слабого помутнения, устраняемого добавлением 1 капли HNO_3.

Добавляют 10 *мл* насыщ. р-ра I в C_2H_5OH, нагревают до кипения, через ~ 1 мин. добавляют еще 10 *мл* р-ра I и перемешивают. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, смывают в стакан миним. кол-вом воды, фильтр промывают 10 *мл* горячей 20%-ной H_2SO_4. Р-р выпаривают, нагревают до обесцвечивания и охлаждают. Приливают 50 *мл* воды, 5 *мл* H_3PO_2, охлаждают, разбавляют до 100 *мл*, добавляют 1,5 *г* KJ, нагревают до 70°, охлаждают до 20° и фотометрируют в спеккер-фотометре с 2-*см* кюветами и фильтрами кодак № 2 (430 *мμ*). Для сравнения употребляют смесь реактивов. Для построения калибровочной кривой добавляют различные кол-ва Bi к рафинированному Pb. При анализе Pb-Sb-сплава навеску 10 *г* сплавляют с 100 *г* NaOH в Fe-тигле при 800—850°, добавляют $NaNO_3$ до прекращения бурной р-ции, обрабатывают плав водой, свинцовый королек высушивают и взвешивают. Берут навеску королька, эквивалентную 1 *г* исходной пробы, и поступают, как указано выше. Для определения Bi в олове навеску 10 *г* сплавляют с 10 *г* свинца с известным низким содержанием Bi, а затем с NaOH. Королек высушивают и взвешивают; берут навеску, эквивалентную 1 *г* исходной пробы. Cu, Ag, Zn не мешают. В присутствии 1% Te осадок последнего отфильтровывают непосредственно перед фотометрированием. В интервале содержания Bi 0,01—0,11% выделено 95% Bi от введенного его кол-ва. А. З.

10095. Применение родамина В в аналитической химии. I. Определение малых количеств сурьмы. **Мак-Налти, Вуллард** (The use of rhodamine B in analytical chemistry. I. The determination of small quantities of antimony. MacNulty B. J., Woollard L. D.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 1, 64—71 (англ.; резюме франц., нем.)

Метод определения микрограммовых кол-в Sb основан на ее соосаждении с MnO_2 с последующим колориметрированием комплекса Sb (5+) с родамином B (I). Навеску анализируемого материала растворяют в 8 н. HNO_3 и р-р кипятят до удаления HNO_2. Такое же кол-во 8 н. HNO_3 (для контрольной пробы) и охлажд. р-р образца разбавляют до 200 *мл* 1,2 н. р-ром HNO_3. Контрольную пробу и образец подвергают одинаковой обработке. Добавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра $MnSO_4$, нагревают до кипения, приливают по каплям 2,5 *мл* 1,25%-ного р-ра $KMnO_4$ и кипятят еще 2 мин. Осадок MnO_2 отстаивают ½ часа при 70°, отфильтровывают и промывают 3 порциями горячей 1,2 *M* HNO_3 по 10 *мл*. Осадок растворяют в 10 *мл* горячей смеси из 20 ч. HNO_3 и 1 ч. разб. H_2O_2 (1 : 100) и промывают фильтр 10 *мл* смеси, а затем водой. Р-р осадка + промывные воды разбавляют до 50 *мл*. К 5 *мл* полученного р-ра добавляют 6 *мл* 18 *M* H_2SO_4 и нагревают смесь до выделения SO_3. Охладив остаток, смывают стенки стакана, в котором производили выпаривание (и часовое стекло), небольшим кол-вом воды. Сняв часовое стекло, р-р нагревают до выделения SO_3, не доводя до кипения. Р-р охлаждают, добавляют 1 каплю 16 *M* HNO_3, 3 капли 60%-ной $HClO_4$, перемешивают и нагревают до обесцвечивания темнофиолетового р-ра и появления дыма. Для удаления HNO_3 и окисления Sb нагревают еще 2 мин., охлаждают, смывают стенки стакана 4—5 *мл* воды, перемешивают и нагревают до появления дыма, а затем еще 2 мин. Прибавляют 1 *M* H_3PO_4, 5 *M* HCl, 0,04%-ный р-р I и C_6H_6 и помещают смесь на ½ часа на ледяную баню. Затем добавляют 6,0 *мл* 5 *M* HCl и через 5 мин. 8,0 *мл* 1 *M* H_3PO_4, перемешивают и приливают 5 *мл* 0,04%-ного р-ра I. Смесь взбалтывают 2 мин. с 10 *мл* C_6H_6, отделяют органич. слой и центрифугируют 30 сек. Светопоглощение прозрачного красно-фиолетового бензольного р-ра и контрольной пробы измеряют с желто-зелеными фильтрами в спеккер-фотометре. При ⩽ 25 γ Sb закон Бера выполняется. Воспроизводимость результатов определения 5—25 γ Sb в водн. р-рах в присутствии и в отсутствие посторонних солей ($NaNO_3$, NaCl, K_2SO_4) составляет приблизительно ±10%. Умеренные кол-ва Sn, W и V образуют комплексы с I, не экстрагируемые C_6H_6. Экстрагируемые комплексы образуют Au, Pt и Tl, но Au не захватывается осадком MnO_2, а Pt в кол-вах < 1 *мг* не мешает. Tl мешает. Спектр поглощения комплекса Sb (5+) с I имеет резкий максимум при 5650 A и небольшой максимум около 5300 A. Н. П.

10096. Применение мокрой цементации в количественном анализе. Сообщение 1. Определение сурьмы в цинковых электролитах. **Коваленко П. Н., Бабенко Н. Л.**, Сообщ. о науч. работах членов Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, № 1, 8—11

Небольшие кол-ва Sb определяют в Zn-электролитах колориметрированием бензольного р-ра соли $HSbCl_6$ с метиловым фиолетовым. К анализируемому р-ру добавляют HCl до конц-ии 3—3,5 н., 5 капель 2%-ного р-ра метилового фиолетового на каждые 0,05 *мг* Sb, экстрагируют бензолом 3—5 мин. и бензольный слой колориметрируют. Не мешают Cd и Co (⩽ 50 *мг*) и Fe (< 125 *мг/л*). При конц-ии > 125 *мг/л* Sb отделяют восстановлением Zn-пылью или стружкой из 0,1 н. H_2SO_4 (125—200 *мг* Fe) или 0,2 н. H_2SO_4 (200—1000 *мг* Fe). Продолжительность цементации 2,0 *мг* Sb ~10 мин. Осадок с остатком Zn отфильтровывают под вакуумом, обрабатывают H_2SO_4 (1 : 2), затем HNO_3 с добавлением винной к-ты, доводят объем р-ра до 25 *мл*, отбирают аликвотную часть и определяют Sb колориметрически. Точность 0,5—1,0%. Н. Ч.

10097. Спектральное определение ванадия и железа в $TiCl_4$ при распылении раствора в искру. **Мальмстадт, Шолц** (Emission spectrochemical analysis of vanadium and iron in titanium tetrachloride. Spark-in-spray excitation method. Malmstadt H. V., Scholz R. G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 881—883 (англ.)

Описана методика анализа р-ров при помощи распыления их в искре, возбуждаемой между горизонтальными графитовыми электродами. Распылитель Бекмана работает с кислородом под давлением 0,7 *кг/см²*; исследуемый р-р подают в разряд по вертикальному капилляру. Расстояние между электродами, заточенными на конус с углом 120°, составляет 6 *мм*. Расстояние между электродным промежутком и распылителем 1,5 *см*. Применен большой призменный спектрограф фирмы Бауш и Ломб, ширина щели 30 μ. Наиболее высокая чувствительность для V получена с помощью низковольтной искры при емк. 10 *μф* и экспозиции 40 сек. Кол-во потребляемого р-ра ~ 1 *мл*. Р-р $TiCl_4$ для эталонов готовился осторожным добавлением 40 *мл* чистого $TiCl_4$ к 40 *мл* 3 *M* HCl в круглодонную колбу, охлаждаемую льдом, через отвод с притертой пипеткой. Другой отвод соединялся через обратный холодильник с ловушкой, содержащей 20 *мл* H_2O. После добавления всего $TiCl_4$ в HCl летучие в-ва, сконденсировавшиеся в холодильнике, смывались водой из ловушки в колбу, после чего содержимое колбы разбавлялось H_2O до 100 *мл*. Кол-во $TiCl_4$ определялось по плотности р-ра. Эталонные р-ры V и Fe готовились растворением ванадата аммония и хлорида Fe в 1 *M* HCl. Путем добавления р-ров Fe и V к р-ру $TiCl_4$ были приготовлены 6 эталонов с содержанием 0,002—0,1% V и 0,005—0,1% Fe от кол-ва $TiCl_4$. Употреблялись аналитич. пары линий: V 2687,96 — Ti 2695,8; Fe 2382,04— Ti 2474,19 A. Воспроизводимость результатов 1,2% для V и 4,8% для Fe. Чувствительность обнаружения V и Fe 0,001 и 0,004% соответственно. Б. Л.

10098. Количественное определение Mo в сталях при помощи хроматографии на колонке целлюлозы.

Ге, Фьорентини (Determinazione quantitativa del Mo negli acciai mediante eluzione cromatografica da colonne di cellulosa. Ghe Anna Maria, Fiorentini Anna Rita), Ann. chimica, 1955, 45, № 4-5, 400—405 (итал.)

В хроматографич. колонку (диам. 0,5, длина 20 *см*) помещают сухую бумажную массу ватман «стандартного сорта» и пропускают через нее 0,3 *мл* р-ра образца стали (содержащей Mo) в H_2SO_4 (1 : 8), к которому добавляют смесь H_2SO_4-H_3PO_4 (15 *мл* H_2SO_4 уд. в. 1,8 + 15 *мл* H_3PO_4 уд. в. 1,71 + 70 *мл* воды) и конц. HNO_3 в качестве окислителя. Р-р содержит 0,25 *г* стали в конечном объеме 10 *мл*. Колонку промывают 6 *мл* ацетилацетона. Задерживаются Cu, Fe, Co, V, Cr, Ni и Mn; в р-р переходит Mo и следы Fe и Cu, которые не мешают колориметрич. определению Mo. Вытекающий р-р собирают в делительную воронку и к нему последовательно прибавляют 9 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), 50 *мл* этилового эфира, 5 *мл* 10%-ного р-ра KSCN и 10 *мл* р-ра $SnCl_2$ (62,5 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 5 *мл* конц. HCl + 200 *мл* H_2O). Эфирный слой разбавляют эфиром до 100 *мл* и фотометрируют при 525 *мμ* ($\lambda_{макс}$). Калибровочная кривая прямолинейна при конц-ии Mo $\leqslant$ 200 γ. Метод применим для определения 0,05—3% Mo в сталях. Отклонение от результатов весового анализа с α-бензоилоксимом составляет ± 0,02%. Описанный метод требует меньшей затраты времени, чем хроматографич. метод Полларда (РЖХим, 1954, 13253). Д. К.

10099. Обнаружение окислов молибдена, вольфрама и ванадия. Фейгль, Кошта-Нету (Zum Nachweis der Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin. Feigl F., Costa Neto Cl.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 3, 336—340 (нем.)

Целью работы является изыскание каталитич. р-ций для идентификации элементов, способных к образованию надкислот в аммиачной среде (Mo, W, V). Для обнаружения молибдатов (I), вольфраматов (II) и ванадатов (III) применима каталитич. р-ция обесцвечивания аммиачных р-ров фенолфталеина, тимолфталеина, метилового оранжевого и тропеолина 000 под действием H_2O_2. В отсутствие перечисленных анионов, катализирующих р-цию, индикаторы даже при нагревании не обесцвечиваются в содержащих H_2O_2 аммиачных р-рах. Значительно более чувствительной р-цией на I, II, III является каталитич. р-ция образования коричневого осадка $Tl(OH)_3$ в результате окисления Tl^+ до Tl^{3+} перекисью водорода в аммиачном р-ре. В отсутствие I, II или III эта р-ция не идет даже при нагревании. Для обнаружения I, II или III на капельную пластинку наносят 1 каплю испытуемого р-ра, 1 каплю 3%-ного р-ра H_2O_2 и 1 каплю аммиачного 2%-ного р-ра $TlNO_3$ в NH_4OH. В присутствии > 1 γ перечисленных элементов немедленно выпадает коричневый осадок $Tl(OH)_3$. Открываемый минимум 0,05 γ Mo, W или V. Предельная конц-ия 1 : 1 000 000. Р-цию можно использовать для открытия Mo, W и V в смеси с другими тяжелыми металлами, осаждаемыми из кислых р-ров в виде сульфидов, для испытания на шеелит и молибденовый блеск, для изучения поведения WO_3, MoO_3 и шеелита при спекании с K_2SO_4. Н. П.

10100. Определение вольфрама и молибдена в смесях, содержащих фосфаты. Сообщение 1. Мизецкая И. Б., Химия редких элементов, 1955, № 2, 115—123

Наилучшим методом определения W следует считать метод кислотного гидролиза, а Mo — весовое определение в виде $PbMoO_4$ и объемный метод путем восстановления в висмутовом редукторе и последующего титрования Mo (5+) перманганатом. Проверка метода кислотного гидролиза W на синтетич. смесях, содержащих P, Si и другие примеси, дала отрицательные результаты. Проверены методы отделения P от W и Mo при помощи $AgNO_3$ и магнезиальной смеси. Лучшие результаты получены при осаждении P в виде $MgNH_4PO_4$, что и было положено в основу новой разработанной методики. Показана возможность колич. определения W в виде $PbWO_4$ в условиях, аналогичных осаждению $PbMoO_4$. Разработан метод совместного определения W и Mo (в фильтрате после отделения P) осаждением их суммы в виде $PbMoO_4$ и $PbWO_4$ (погрешность 2—2,5%). Предложен объемный метод определения Mo после отделения его от P и W, основанный на восстановлении Mo металлич. висмутом до Mo(5+) и последующем титровании его перманганатом. Предложен косвенный метод определения W по разности между суммой $PbMoO_4$ + $PbWO_4$ и Mo. В. С.

10101. Определение вольфрама в смесях, содержащих вольфрам, молибден, фосфор, кремний, кальций и другие примеси. Сообщение 2. Мизецкая И. Б., Химия редких элементов, 1955, № 2, 124—129

На синтетич. смесях, содержащих W, Mo, P, Si, Ca и другие элементы, проверены 4 метода прямого определения W: 1) Ибботсона и Брилея, 2) Марбекера, 3) осаждение солянокислым бензидином и 4) пирамидоном. Наилучшие результаты получены при определении W с помощью пирамидона. Для определения W предложено 2 варианта: непосредственное определение W пирамидоновым методом и определение W по разности между суммой $PbMoO_4$ + $PbWO_4$ и Mo. В. С.

10102. Новый метод весового определения вольфрама. Инфракрасные спектры поглощения вольфраматов, приготовленных при различных pH. Дюпюи (Sur une nouvelle méthode de dosage gravimétrique du tungstène. Spectres d'absorption infrarouge des tungstates préparés à différents pH. Dupuis Thérèse), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 851—858 (франц.; резюме нем., англ.)

Метод весового определения W основан на образовании труднорастворимых осадков при взаимодействии WO_3 с хлористым хлоропентамминокобальтом (I). Состав образующегося осадка зависит от pH среды. При pH 2—3,1 выпадает метавольфрамат I состава $4WO_3 \cdot X_2O(X_2 = [CoCl(NH_3)_5]^{2+})$. В интервале pH 3,9—4,5 выпадает тривольфрамат $3WO_3 \cdot X_2O$, а при pH 5,1—6,8 — паравольфрамат состава $2,4WO_3 \cdot X_2O$. Из водн. р-ров с pH > 7 W осаждается неполностью. Из спирт. р-ров при pH 9 осаждается нормальный вольфрамат $WO_3 \cdot X_2O$. Последний может захватывать I и поэтому не является удобной весовой формой для определения W. ИК-спектры поглощения порошков нормального, мета- и паравольфраматов при 6—15 μ различаются между собой и могут служить для идентификации этих в-в. Спектр тривольфрамата образуется в результате наложения спектров мета- и паравольфраматов. Паравольфрамат и метавольфрамат I по данным термогравиметрич. исследования устойчивы до 70°, но разлагаются при нагревании до более высокой т-ры. При 600° паравольфрамат переходит в $12WO_3$ 5/3 Co_3O_4. Для определения W в виде паравольфрамата I, к анализируемому щел. р-ру вольфрамата (10—50 *мг* WO_3 в 20 *мл*) добавляют ацетатный буферный р-р до pH 5,5, добавляют 20—30 *мл* насыщ. р-ра I с pH ~6, через 2 часа фильтруют, осадок промывают 2 порциями холодной воды, 2 порциями спирта, эфиром и сушат $^1/_2$ часа при 60°. Гигроскопичный осадок охлаждают в закрытом сосуде и взвешивают. Погрешность определения ±0,6%. Р-р паравольфрамата I в NH_4OH применим для колориметрич. определения W. В присутствии Fe осаждают W в виде метавольфрамата I из р-ра, подкисленного H_2SO_4 до розовой окраски тимолового синего (pH 1,8—2,4). Осадок отстаивают $\geqslant$ 12 час. Погрешность определения W ~1%. Н. П.

10103. Определение микрограммовых и субмикрограммовых количеств урана при помощи нейтрон-

ного активационного анализа. Малман, Леддикотт (Determination of microgram and submicrogram quantities of uranium by neutron activation analysis. Mahlman H. A., Leddicotte G. W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 823—825 (англ.)

Навески анализируемого образца и стандарта (U_3O_8) помещают в кварцевые пробирки, закрывают корковыми пробками, заворачивают в Al-фольгу и облучают потоком тепловых нейтронов. Через 4 часа образцы растворяют в смеси конц. $HNO_3 + HF + HClO_4 + H_2SO_4$, выпаривают до выделения SO_3, охлаждают и центрифугируют в течение 5 мин. Осадок промывают 1 *мл* 1*M* HNO_3. Промывные воды присоединяют к прозрачному р-ру, прибавляют 3 *мг* La, 0,25 *мл* 5 *M* $NH_2OH \cdot HCl$ и встряхивают в течение 5 мин. Нейтрализуют конц. NH_4OH до осаждения $La(OH)_3$ и центрифугируют. Осадок $La(OH)_3$ растворяют в 2 *мл* 2 *M* HCl, прибавляют 1 *мг* Sr (в форме р-ра нитрата) и 0,25 *мл* 5*M* $NH_2OH \cdot HCl$. Перемешивают в течение 5 мин., прибавляют по каплям 0,2 *мл* конц. HF для осаждения LaF_3. Центрифугируют, осадок промывают 0,5 *мл* р-ра 1*M* по HF и 1 *M* по HNO_3. Растворяют LaF_3 в 0,5 *мл* насыщ. р-ра H_3BO_3 и 1 *мл* 6 *M* HNO_3. Прибавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра $KMnO_4$, 1 *мл* воды и перемешивают 5 мин. Вновь осаждают LaF_3 0,25 *мл* конц. HF; центрифугируют, осадок промывают 0,5 *мл* р-ра 1 *M* по HF и 1 *M* по HNO_3, присоединяют промывные воды к прозрачному р-ру. Прибавляют 3 *мг* La и через 5 мин. центрифугируют, прибавляют еще 3 *мг* La, через 5 мин. центрифугируют, осадок промывают 0,5 *мл* р-ра 1 *M* по HF и 1 *M* по HNO_3, центрифугируют и присоединяют промывные воды к прозрачному р-ру. Прибавляют 1 *мг* Zr (в форме р-ра нитрата), 0,25 *мл* 5*M* $NH_2OH \cdot HCl$ и перемешивают 5 мин. Прибавляют 3 *мг* La, 2 *мл* 2 *M* HF и через 20 мин. центрифугируют. Осадок промывают 0,5 *мл* р-ра 1 *M* по HF и 1 *M* по HNO_3 и центрифугируют. К осадку добавляют $\sim$ 0,5 *мл* 1 *M* HNO_3, переносят в пробирку из боросиликатного стекла. Обмывают конус центрифуги 3 порциями 1 *M* HNO_3 по 0,5 *мл*, переносят промывные воды в пробирку, закрывают корковой пробкой и измеряют γ-активность. Из соотношения активности (с учетом фона) Np^{239}, образовавшегося из пробы и из стандартного образца, находят содержание U в пробе. Метод применим для определения $\geqslant 0{,}1$ γ/*г* U в рудах и почвах с относительной погрешностью 10%. Ф. Л.

10104. **Объемное определение перманганата калия и бихромата калия в смесях с применением щавелевой кислоты. Гопала-Рао, Мураликришна** (Volumetric estimation of potassium permanganate and potassium dichromate in mixtures with oxalic acid. Gopala Rao G., Muralikrishna U.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 1, 8—11 (англ.; резюме нем., франц.)

Метод основан на последовательном титровании $KMnO_4$ (I) р-ром $H_2C_2O_4$ (II) в присутствии катализатора $MnSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ (III) р-ром соли Мора по дифенилбензидину. I титруют в р-ре 2 н. по H_2SO_4 при комнатной т-ре. Малые добавки катализатора недостаточно ускоряют р-цию, а при большой конц-ии $MnSO_4$ выпадает осадок MnO_2. Хорошие результаты дает применение $5 \cdot 10^{-5}$ *M* р-ров по $MnSO_4$. К определенному объему анализируемого р-ра добавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 2 *мл* $^1/_{40}$ *M* $MnSO_4$, разбавляют до $\sim$100 *мл* и титруют р-ром II до перехода коричнево-красной окраски в темножелтую. По расходу II, реагирующей только с I, рассчитывают содержание I. После окончания титрования I добавляют 5 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,7) и титруют III р-ром соли Мора, прибавляя 0,5 *мл* 0,1%-ного р-ра дифенилбензидина в конц. H_2SO_4 перед концом титрования. При отношении конц-ий I : III от 1 : 9 до 10 : 1 I и III определены с относительной погрешностью < 1%. Обратное титрование не дает удовлетворительных результатов, так как р-ция между II и I индуцирует р-цию между II и III. При увеличении отношения конц-ии индуктора к конц-ии акцептора коэфф. индукции уменьшается, но даже при отношении I : III = 19 : 1 происходит восстановление III. Н. П.

10105. **Спектрофотометрическое изучение металлорганических соединений, используемых в аналитической химии. Реакция двухвалентного железа с нитрозо-R-солью. Ока, Миямото** (金屬有機錯化合物の分析化學的研究· 第一鉄とニトロソR塩との反應について· 岡好良, 宮本正俊), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 8, 864—868 (япон.)

В присутствии гидроксиламина Fe (2+) реагирует с нитрозо-R-солью (R) по р-ции: $Fe + 2R \rightarrow FeR_2$; $FeR_2 + R \rightarrow FeR_3$ (тип L). FeR_3 (тип L) постепенно переходит в устойчивое соединение FeR_3 (тип S), которое под воздействием света вновь переходит в соль типа L. Различие между типами L и S полностью не выяснено.

Chem. Abtrs, 1955, **49**, № 4, 2739; К. J.

10106. **Определение никеля в цветных сплавах фотоколориметрическим методом. Спектор П. Н.**, Технол. трансп. машиностроения, 1955, № 3, 61—63

Приводятся методики колориметрич. определения Ni в меденикелеалюминиевых лигатурах (12—24% Ni), алюминиевых переплавах (2—2,5% Ni), высокосвинцовистых бронзах (2,25—2,75% Ni) с использованием фотоколориметра ФЭК-М. Н. Ч.

10107. **Непосредственное спектрофотометрическое определение кобальта и меди на хроматограммах на бумаге. Лакур, Хейндрикс** (Spectrophotométrie directe sur papier des taches de cobalt et de cuivre chromatographiées. Lacourt Alice, m-lle, Heyndryckx Paula), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 1, 54—56 (франц.)

Описан метод прямого спектрофотометрич. определения Co и Cu на хроматограммах на бумаге после их опрыскивания. По кривым светопоглощения окрашенного комплекса и реактива для опрыскивания находят длину волны в области наибольшего различия этих двух кривых и спектрофотометрируют при найденной длине волны. Бумагу опрыскивают α-нитрозо-β-нафтолом или рубеановодородной к-той; оптич. плотность бумаги воспроизводима и спектрофотометр может быть установлен по ней на нуль. При применении калибровочных кривых для Co и Cu в интервале 0,1—3 γ погрешность определения $\leqslant 0{,}5\%$. Метод быстр и применим при любом положении пятна на хроматограмме. Л. Г.

10108. **О применимости колориметрического метода определения платины в платиновом катализаторе. Вагнер** (Über die Anwendbarkeit einer colorimetrischen Platinbestimmung in Platforming-Katalysatoren. Wagner F.), Z. analyt. Chem., 1955, **147**, № 1, 18—20 (нем.)

Одновременно с определением Pt определяют потери при прокаливании и вычисляют кол-во Pt из расчета на вес прокаленного остатка. Прокаливание ведут 30 мин. при 1100—1150°, во избежание перехода носителя Al_2O_3 в корунд. Навеску свежего катализатора 1 *г* прокаливают, увлажняют 2 *мл* воды и 5 *мл* конц. H_2SO_4 и нагревают $\sim$10 мин. После охлаждения разбавляют равным объемом воды, добавляют 1 *мл* конц. HCl, 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 и нагревают до растворения Pt (избегать кипения). Р-р разбавляют до 250 *мл*, SiO_2 отфильтровывают. Катализатор, бывший в упо-

треблении, предварительно прокаливают при 600°, аликвотную часть разб. р-ра последовательно смешивают с конц. р-ром NH_4Cl, конц. HCl и 2 *M* р-ром $SnCl_2$ в HCl; конечная конц-ия р-ра 1 *M* по NH_4Cl, 1,7 *M* по HCl и 0,2 *M* по $SnCl_2$. Через 30 мин. колориметрируют. При использовании колориметра Ланге применяют 100-*мл* кювету с толщиной слоя 35 *мм* и голубой фильтр (~400 *mμ*). Для построения калибровочной кривой металлич. Pt (99,99%) растворяют в HCl (+ H_2O_2), и р-р упаривают до нескольких *мл*; обрабатывают небольшим кол-вом 2 н. HCl и разбавляют. 1 *мл* р-ра содержит 10—20 γ Pt. ~12 *г* $Al(OH)_3$ растворяют в 50 *мл* конц. H_2SO_4 и разбавляют до 1 *л*; к указанным р-рам добавляют соответствующие кол-ва NH_4Cl, HCl и $SnCl_2$ и готовят стандартный р-р с известным содержанием Pt. Погрешность определения ±0,002%. Б. Т.

10109. Фотометрическое определение палладия тиомочевиной. Нильш (Die photometrische Bestimmung des Palladiums mit Thioharnstoff. Nielsch Walter), Mickrochim. acta, 1954, № 5, 530—538 (нем.; резюме англ., франц.)

$PdCl_2$ реагирует с $CS(NH_2)_2$ с образованием комплексного соединения, окрашенного в желтый цвет; максимум поглощения находится в области 360—380 *mμ*. При конц-ии HCl 10% кол-во $CS(NH_2)_2$ мало влияет на оптич. плотность р-ра. Для получения калибровочной кривой для 200—1200 γ Pd на 50 *мл* к р-ру соли Pd в колбе емк. 50 *мл* добавляют 16,5 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и 5 *г* $CS(NH_2)_2$, разбавляют до метки и оптич. плотность полученного р-ра измеряют на спектрофотометре по отношению к нулевому р-ру, содержащему те же реактивы, кроме Pd. Р-ры подчиняются закону Бера. При определении 40—200 γ (на 50 *мл*) пользуются рабочей калибровочной кривой. Постоянная оптич. плотность р-ров сохраняется несколько часов. В. Ш.

10110. Непрерывный анализ смесей орто- и параводорода. Уэйцел, Уайт (Continuous analysis of ortho-parahydrogen mixtures. Weitzel D. H., White L. E.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 3, 290—292 (англ.)

Описан анализатор, действие которого основано на измерении электрич. сопротивления, зависящего от теплопроводности окружающего газа. Ввиду того, что в интервале 60—300° K теплопроводность параводорода несколько выше, чем у ортоводорода, сравнение электрич. сопротивления (после достижения температурного равновесия) с сопротивлением эталона дает возможность судить о составе смеси. Агрегат Gow-Mac не требует применения насоса и вакуумной системы и достаточно чувствителен для работы при комнатной т-ре. В. М.

10111. Спектральное определение водорода в металлах. Герасимова Н. Г., Иванова Т. Ф., Свентицкий Н. С., Старцев Г. П., Таганов К. И., Трентовиус М. Э., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 2, 147—148

Для возбуждения спектра применялся высоковольтный и низковольтный единичный импульсный разряд (приведены схемы). Спектры фотографировались на пленке типа «панхром 10» при помощи спектрографа ИСП-51 с камерой УФ-85 (подставной электрод из W и Cu, межэлектродный промежуток 0,3 *мм*). Водород определяют по линии 6582 A, внутренний стандарт — фон. Эталонами служили сплавы ХН-80. При применении высоковольтной схемы для уменьшения фона в спектре давление в межэлектродном промежутке понижают до 100 *мм*. Метод трех эталонов при содержании водорода 0,2—1,5 *мг/кг* дает вероятную погрешность ~ 20%. Н. Г.

10112. Определение бора. III. Хроматография бора на бумаге (1). Муто (硼素の分析化學的研究第3報. 硼素のペーパークロマトグラフィその1. 武藤覺), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 9, 949—951 (япон.)

Изучено проявление 10%-ного H_3BO_3 в присутствии различных к-т, щелочей и солей. Наилучшие результаты получены при применении в качестве проявителя смеси 1 н. H_2SO_4-C_2H_5OH 20 : 80. Пятно обнаруживают опрыскиванием 0,02%-ным р-ром куркумы и 1 н. NaOH. Предел обнаружения 0,5 γ H_3BO_3. Площадь пятна и кол-во присутствующего B почти пропорциональны в интервале 5—50 γ B. Сообщение II см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, **73**, 774. Б. Б.

10113. Определение бората в растворах, содержащих кобальт или хром. Хайдер (Determination of borate in solutions containing cobalt or chromium. Haider S. Z.), Analyst, 1954, **79**, № 940, 454—456 (англ.)

При определении бората Co и Cr предварительно отделяют соответственно в форме $K_3Co(CN)_6$ и $BaCrO_4$. К анализируемому р-ру прибавляют 14%-ный р-р KCN (избегая избытка) до растворения образовавшегося вначале бурого осадка. Желтый р-р кипятят с H_2O_2 до окисления $K_4Co(CN)_6$ в $K_3Co(CN)_6$, прибавляют 5—10 *мл* разб. HNO_3 (1 : 10), разбавляют до 150 *мл* и нагревают до слабого кипения; затем нейтрализуют избыток HNO_3 и титруют H_3BO_3 обычным способом. Если в анализируемом р-ре присутствует $Na_2B_4O_7$, образовавшийся вначале осадок растворяют в HNO_3 (1 : 10). При содержании ⩾ 0,06 *г* Co (окраска $K_3Co(CN)_6$ мешает титрованию) к подкисленному после обработки H_2O_2 р-ру добавляют 0,1 н. $AgNO_3$ до бледножелтой окраски р-ра (избыток $AgNO_3$ нежелателен), нагревают до коагуляции осадка и фильтруют; осадок промывают теплой водой и в фильтрате определяют H_3BO_3. Погрешность ±1,0%. Для определения H_3BO_3 или $Na_2B_4O_7$ в присутствии $CrCl_3$ к исследуемому р-ру прибавляют 0,5—1,0 *г* Na_2O_2, 20—25 *мл* воды и кипятят с обратным холодильником до осветления. К охлажд. р-ру добавляют 20—30 *мл* разб. HCl (1 : 5) и 10—20 *мл* 5%-ного р-ра $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. При выпадении осадка $BaCrO_4$ добавляют HCl, р-р разбавляют до ~150 *мл* и нагревают до кипения. В охлажд. р-ре нейтрализуют 2 н. NaOH бóльшую часть минер. к-ты до прекращения растворения $BaCrO_4$, затем в присутствии метилового красного (2—3 капли) нейтрализуют оставшуюся к-ту титрованной щелочью. В полученном нейтр. р-ре (в присутствии осадка $BaCrO_4$) титруют H_3BO_3. Погрешность определения ±0,5%. Если исследуемый р-р содержит смесь H_3BO_3 и хромовой к-ты, Na_2O_2 не вводят, а дальнейшее определение ведут, как указано выше. Присутствие в р-ре избытка $BaCl_2$ не мешает. Н. В.

10114. Определение бора в силикатах после ионообменного разделения. Исправление. Креймер (Determination of boron in silicates after ion exchange separation — correction. Kramer Henry), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 1024 (англ.)

Отмечены ошибки в условиях стандартизации р-ра NaOH по B_2O_3 и в оценке содержания B_2O_3 в препаратах NBS 92 и NBS 93 (РЖХим, 1955, 49184). Автор согласен с мнением Римана относительно значительной погрешности при потенциометрич. определении B и указывает, что эта погрешность уменьшается при стандартизации р-ра NaOH по B_2O_3 и полностью исключается введением поправки по методу Голлендера и Римана. Т. Л.

10115. Спектрохимическое определение углерода в железных сплавах. Куделя Е. С., Демьян-

чук А. С., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 2, 150—151

Для увеличения интенсивности линии С III 2296 А применяли подставной магниевый электрод. Использование абсолютной интенсивности линии С III 2296,8А позволяет определить С в различных марках сталей и чугунов по общему градуировочному графику. При применении высокочастотного разряда от генератора ДГ-1 можно определить 0,01—0,02% С, при работе с конденсированной искрой 0,03% С и выше. Н. Г.

10116. **Кондуктометрическое определение углерода в железе и стали. Ивекович, Полак** (Konduktometrische Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl. Ivekovič H., Polak V.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 485—490 (нем.)

Описанный метод определения С представляет собой видоизменение ранее предложенного способа (Ivekovič H., Asperger S., Rad. Jugosl. Akad., 1949, **276**, 139), основанного на измерении изменения электропроводности р-ра $Ba(OH)_2$ после поглощения им CO_2, образующегося в результате сожжения навески анализируемого в-ва в токе O_2. Выделяющийся CO_2 освобождают от примесей SO_3 и P_2O_5 пропусканием его через U-образную трубку с влажной хромовой к-той, затем охлаждают в змеевике до определенной т-ры и поглощают ~0,02 н. р-ром $Ba(OH)_2$ при $25 \pm 0,1°$. Сопротивление р-ра (в *ом*) до пропускания CO_2 (W_0) и после его поглощения (W) измеряют в поглотителе, снабженном парой Pt-электродов. Кол-во поглощенного CO_2 (a) в *г-экв* рассчитывают по ф-ле: $a = k \times (W_0 - W) / W_0 \cdot W$. Постоянную сосуда ($k$) для измерения электропроводности также определяют при 25°, пропуская через р-р $Ba(OH)_2$ с известным значением W_0 определенное кол-во CO_2 и измеряя затем величину W. CO_2 для измерения k получают действием определенного кол-ва 0,02 н. р-ра Na_2CO_3 на освобожденную от CO_2 разб. H_2SO_4 (1:3); образующийся газ выделяется при нагревании. Для получения надежных результатов перед выполнением анализа трубку для сожжения прокаливают при т-ре сожжения пробы (1100—1300°) до постоянного значения W_0. Средняя максим. погрешность определения 0,10—0,72% С в различных образцах железа и стали <0,01%. Определение продолжается ~20 мин. Преимущества предлагаемого метода по сравнению с объемным способом определения С особенно заметны при анализе сталей с низким содержанием С. Н. П.

10117. **Метод определения двуокиси кремния в присутствии фтора при помощи борной кислоты и желатины. Чэнь Сы-чжэнь, Дэн Вэй-цюнь, Ван Вэй-ин, Цянь Цуй-линь, Се Цин-чэн** (有氟存在時用硼酸及動物膠測定二氧化矽. 陳四箴, 鄧維羣, 王偉瑩, 錢翠麟, 謝清成), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, 1954, 20, № 2, 152—154 (кит.; резюме англ.)

Для определения SiO_2 в присутствии F образец фторсодержащего материала подвергают щел. сплавлению, выщелачивают водой и добавляют H_3BO_3. Последующую обработку ведут так же, как и в отсутствие F. Затем SiO_2 осаждают после добавления р-ра желатины. Описанный простой и быстрый метод особенно пригоден для технич. анализов. Л. Х.

10118. **Определение фосфора в феррониобии (Проверка метода с применением радиоактивного фосфора). Дымов А. М., Молчанова Р. С.** В сб.: Применение радиоактивных изотопов в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, № 34, 306—319

В железный тигель емк. 25 *мл* помещают 0,5 *г* мелкоизмельченного феррониобия, 3 *г* Na_2O_2, хорошо перемешивают и покрывают сверху небольшим слоем Na_2O_2 (~5 *г*). Накрытый крышкой тигель нагревают на асбестовой сетке до потемнения верхнего слоя Na_2O_2, затем тигель без асбестовой сетки осторожно нагревают до полного расплавления и еще 8—10 мин. Содержимое тигля должно приобрести вишнево-красную окраску. По охлаждении тигель с крышкой переносят в стакан емк. 300—400 *мл*, накрывают последний часовым стеклом и осторожно через носик стакана приливают 60 *мл* 25%-ного р-ра NaCl. После выщелачивания плава крышку и тигель обмывают горячей водой. Затем содержимое стакана кипятят 8—10 мин., дают несколько охладиться и переносят р-р вместе с осадком в мерную колбу емк. 250 *мл*. После полного охлаждения содержимое колбы разбавляют водой до метки, перемешивают и, дав осадку несколько отстояться, отфильтровывают большую часть щел. р-ра через сухую воронку и фильтр в сухой стакан. Аликвотную часть фильтрата (200 *мл*) в стакане емк. 300—400 *мл* подкисляют HNO_3 (1 : 2) по фенолфталеину, прибавляют 5—8 *мл* р-ра $FeCl_3$ (0,015 *мг/л*) и осаждают 25%-ным р-ром NH_4OH. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре теплым р-ром HNO_3 (1 : 2), осаждают Р, как обычно, р-ром $(NH_4)_2MoO_4$ (7,5%-ный азотнокислый р-р) и определение заканчивают объемно-щелочным методом. Если при подкислении щел. фильтрата выпадает заметный осадок ниобиевой к-ты, его отфильтровывают, промывают, прокаливают и вновь сплавляют с 2—3 *г* Na_2O_2. Плав выщелачивают водой, отфильтровывают нерастворимый осадок и присоединяют фильтрат к основному р-ру. Не мешает до 3% Si. Н. Ч.

10119. **Определение фосфора в ферротитане (Проверка метода с применением радиоактивного изотопа). Дымов А. М., Молчанова Р. С.**, Применение радиоактивных изотопов в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, № 34, 330—340

Навеску ферротитана можно разлагать как однократным сплавлением с Na_2O_2 с последующим выщелачиванием плава горячей водой или р-ром NaCl, так и растворением в смеси HCl и HNO_3. В последнем случае 1 *г* мелкоизмельченного ферротитана растворяют при нагревании на песчаной бане в смеси 15 *мл* HNO_3 (1 : 1) и 20 *мл* конц. HCl. После исчезновения черных точек содержимое стакана нагревают до удаления окислов N, охлаждают, осторожно нейтрализуют 25%-ным р-ром NaOH до появления небольшого осадка $Fe(OH)_3$ и выливают в стакан, содержащий 100 *мл* 25%-ного р-ра NaOH, нагретого до кипения. Содержимое стакана вместе с осадком осторожно кипятят 5—7 мин., охлаждают, переносят в мерную колбу емк. 250 *мл*, разбавляют водой до метки и перемешивают. Дав осадку несколько отстояться, отфильтровывают большую часть щел. р-ра через сухой фильтр и воронку в сухой стакан. Аликвотную часть фильтрата (200 *мл*) подкисляют HNO_3 (1 : 1) по фенолфталеину, прибавляют 5—8 *мл* 5%-ного р-ра $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и затем осаждают $Fe(OH)_3$ и $FePO_4$ 25%-ным р-ром NH_4OH. Осадок отфильтровывают, промывают 1—2 раза горячей водой и растворяют в HNO_3 (1 : 1). Избыток HNO_3 нейтрализуют NH_4OH, добавляют еще 5 *мл* HNO_3 (1 : 1), 8—10 *г* NH_4NO_3 и осаждают H_3PO_4 из нагретого до 65—75° р-ра добавлением 60—80 *мл* р-ра $(NH_4)_2MoO_4$. Определение заканчивают объемно-щелочным методом. Присутствие в сплаве Si не влияет на определение Р. Н. Ч.

10120. **Определение кислорода в стали спектральным методом. Фалькова О. Б.**, Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 2, 149—150

Анализируемый образец и угольный постоянный электрод укрепляют в спец. разрядном сосуде, заполненном H_2, при давл. 270 *мм* рт. ст. Спектр снимают при помощи спектрографа ИСП-51. Конц-ию О определяют по логарифму относительной интенсивности линии О

4641,8 A и фона по градуировочному графику. Для питания источников света применяют как высоковольтные, так и низковольтные импульсные искры. Обе схемы обеспечивают определение 0,005—0,2% O и воспроизводимость 25% для единичного определения. Н. Ч.

10121. О колориметрическом определении свободной серы. Бурриель-Марти, Хименес-Гомес (Sur le dosage colorimétrique du soufre libre. Burriel-Martí F., Jiménez-Gomez S.), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 839—844 (франц.; резюме нем., англ.)

Для усовершенствования ранее описанного нефелометрич. метода определения коллоидной S (Peyron L., Bull. Soc. chim. France, 1948, [5], 15, 482) измерения производят на фотометре Спеккера с зеленым фильтром Илфорд № 604. Светопропускание (СП) дисперсной системы, полученной добавлением 1 *мл* р-ра 1 *мг* S в пиридине (I) к 11 *мл* воды, уменьшается в интервале 5—34 мин. от 94,5 до 83,1%, после чего незначительно изменяется во времени; вследствие этого измерения ведут через 60 мин. с момента добавления воды. При этом дисперсные системы, полученные добавлением 1 *мл* пиридинового р-ра 0,2—2,2 *мг* S к 10 *мл* воды, подчиняются закону Бера. При добавлении увеличивающихся объемов воды к 1 *мл* р-ра S в I СП сначала снижается, при добавлении 3—6 *мл* воды остается неизменным, а затем снова увеличивается. Калибровочная кривая, построенная по результатам измерения СП р-ров, полученных добавлением 6 *мл* воды к 1 *мл* р-ра S в I, имеет большой наклон. Однако закон Бера выполняется в этом случае только при $\leqslant$ 1,8 *мг* S в 1 *мл* исходного р-ра в I. Добавление казеина, агар-агара или желатины не снижает чувствительности метода. Для определения S навеску анализируемого в-ва, содержащую $\sim$ 5 *мг* S, нагревают до 60° с 5 *мл* I в течение 1 часа на водяной бане при периодич. помешивании. Затем 1 *мл* профильтрованного р-ра добавляют к 7 *мл* воды и измеряют СП. Н. П.

10122. Приготовление газовых смесей водорода со следами сероводорода для анализа газов. Колориметрическое определение следов сероводорода. Чута, Бурианец (Příprava plynných směsí vodíku se stopami sirovodíku pro účely analysy plynů. Kolorimetrické stanovení stop sirovodíku. Čůta František, Burianec Zdeněk), Chem. listy, 1955, 49, № 1, 55—59 (чеш.)

Предложена аппаратура для приготовления смесей H_2 (I) с H_2S (II); электролитич. I десорбирует II из сероводородной воды (III), стекающей тонким слоем с постоянной скоростью при постоянной т-ре. II, полученный действием H_2SO_4 (1 : 10) на сернистое железо, промывают водой, высушивают $CaCl_2$, очищают в промывалках со смесью кристаллов J_2 с пемзой, а также р-ром KJ и подают в дважды перегнанную воду. Постоянный приток III (1 капля в 8—50 сек.) обеспечивается капилляром, помещенным в термостате. I поступает со скоростью 500 *мл/час* и обеспечивает полную десорбцию II из III. Кол-во II в смеси с I определяют колориметрически с реактивом Винклера (0,5 *г* сегнетовой соли, 0,5 *г* NH_4Cl, 0,005 *г* $Pb(CH_3COO)_2$, 0,01 *г* желатины и 5 *мл* NH_4OH в 100 *мл*; последний готовят разбавлением конц. NH_4OH (уд в. 0,91) водой в отношении 1:5). Для построения калибровочной кривой применяют III с содержанием $12{,}7\cdot10^{-2}$ *г/л* II. Найдено, что повышение поглощения на 0,01 соответствует $4{,}736\cdot10^{-6}$ *г* II в 30 *мл* р-ра. Н. Т.

10123. Определение сульфата в природных водах при помощи ионообменной смолы и комплексона III. Исагаи (イオン交換樹脂と E. T. A. 試薬による天然水中の硫酸根の定量について. 飯盛喜代春), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 6, 613—616 (япон.)

Природную воду, содержащую SO_4^{2-}, пропускают через колонку катионита и к фильтрату добавляют $BaCl_2$. Осадок отфильтровывают и избыток Ba^{2+} оттитровывают р-ром комплексона III в присутствии Mg^{2+}. Описанный метод применим для определения 10—2560 *мг/л* SO_4^{2-}. Б. Б.

10124. Кулометрическое определение селена. Роули, Свифт (Coulometric determination of selenium. Rowley Keith, Swift Ernest H.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 5, 818—820 (англ.)

Микрограммовые кол-ва Se (14—1400 γ) определяют кулометрич. титрованием р-ром $Na_2S_2O_3$ иода, выделяющегося из KJ при взаимодействии его с H_2SeO_3, или титрованием р-ром J_2 избытка $Na_2S_2O_3$ после р-ции его с H_2SeO_3, ведущей к образованию $Se(S_2O_3)_2^{2-}$. Конечную точку титрования определяют амперометрически. Рекомендуется вариант с образованием селенопентатионата. В ячейку для титрования к р-ру $Na_2S_2O_3$ добавляют разб. HCl, воду, стандартный р-р H_2SeO_3, р-р KJ и немедленно кулометрически оттитровывают избыток $Na_2S_2O_3$. Погрешность составляет $\sim$1%. При титровании в атмосфере CO_2 и использовании р-ров, не содержащих O_2, погрешность уменьшается до 0,1%. Л. Ч.

10125. Усовершенствованный ацидиметрический метод определения фторида. Чилтон, Хортон (An improved acidimetric determination of fluoride. Chilton J. M., Horton A. D.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 5, 842—844 (англ.)

В зависимости от присутствия посторонних элементов предложены следующие схемы: 1) Анализ образцов, содержащих Pb, Al, Ca, PO_4^{3-}. Из р-ра, содержащего $\sim$ 5 *мг* F^-, производят отгонку $H_2[SiF_6]$ по методу Вилларда — Винтера; дистиллат подщелачивают р-ром NaOH по фенолфталеину и выпаривают в Pt-тигле до 2—3 *мл* или до начала выпадения солей. Остаток растворяют в миним. кол-ве воды, переносят в стаканчик со стеклянным и насыщ. Hg_2Cl_2-электродами. Добавляют конц. HCl до pH $\leqslant$ 1, р-р насыщают NaCl, добавляя избыток 2—3 *г*, и перемешивают 5 мин. магнитной мешалкой. Добавляют равный объем 95%-ного C_2H_5OH или $^2/_3$ объема ацетона, нагревают р-р до 50—60° и титруют 1 н. NaOH до pH $\sim$ 7,0. После установления равновесия добавляют 0,01 н. HCl или NaOH до pH 7,0 $\pm$ 0,5; выключают источник нагрева и титруют стандартным р-ром алюмокалиевых квасцов, регистрируя значения pH. За конечную точку принимают точку перегиба кривой. 2. Анализ образцов, содержащих U, Fe, Cu, Co, Ce, La. К аликвотной порции р-ра, содержащей $\sim$ 10 *мг* F^-, добавляют 1 н. NaOH до щел. р-ции по фенолфталеину и избыток 1 *мл* и р-р выпаривают в Pt-чашке до $<$ 10 *мл*. Перемешивают 30 мин. магнитной мешалкой, разбавляют до 10 *мл* и центрифугируют. 5 *мл* прозрачного р-ра доводят до pH 7, подкисляя HCl, и титруют как указано выше. 3. Анализ образцов, содержащих B. Аликвотную порцию р-ра в Pt-чашке подщелачивают Na_2CO_3, выпаривают досуха, добавляют 1 *г* Na_2CO_3 и сплавляют при 875°. Плав растворяют в миним. кол-ве воды, подкисляют HCl и при pH 7 титруют. 1 моль Al эквивалентен 6 молям F^-. Описанный метод применим для определения 0,1—3,5 *мг/мл* F^-. В. Ш.

10126. Объемное определение фтора, включающее отгонку из сернокислого раствора. Смит, Паркс (Volumetric determination of fluorine involving di-

stillation from a sulfuric acid solution. Smith Oliver D., Parks Thomas D.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 998—1000 (англ.)

Отгонка при 150° из среды H_2SO_4 уменьшает захват летучих фторидов алюминием и кремнием при определении F в растительных, почвенных и других материалах. К навеске 10—15 *г* растительного материала в чашке из инконеля добавляют MgO в соотношении 1 *г* MgO на 30 *г* пробы. Смесь смачивают водой; при кислой р-ции добавляют MgO до щел. р-ции. Затем выпаривают досуха и остаток озоляют при 300—600°; присутствие небольших кол-в С в золе не мешает. Добавляют 10 *г* NaOH и нагревают 5—10 мин. при 600°. К плаву добавляют 50 *мл* воды, нагревают 20—30 мин. и р-р переносят в перегонную колбу. Добавляют несколько стеклянных шариков, достаточное для осаждения Cl^- кол-во Ag_2SO_4 и 60 *мл* 24 н. H_2SO_4. Колбу соединяют с парообразователем и холодильником, нагревают до 145° и начинают подачу пара; для уменьшения уноса с паром капелек H_2SO_4 отверстие трубки для подачи пара расположено над поверхностью р-ра. Поддерживая т-ру в пределах 145—155°, собирают 500 *мл* дистиллата. Устанавливают титр 0,01 н. $Th(NO_3)_4$ титрованием аликвотных порций, содержащих 10—300γ F^-, после разбавления водой до 200 *мл*. Сначала титруют 200 *мл* воды. Добавляют 1 *мл* 0,05%-ного р-ра индикатора (ализаринового красного) и 0,05 н. NaOH до перехода окраски в розовую. Р-р обесцвечивают добавлением по каплям 0,05 н. HCl. Добавляют 1 *мл* буферного р-ра $CH_2ClCOOH$ и титруют 0,01 н. $Th(NO_3)_4$ до перехода окраски в светлорозовую. Затем титруют аликвотные порции р-ра. Из полученных объемов р-ра $Th(NO_3)_4$ вычитают объем, израсходованный на титрование 200 *мл* воды и строят кривую зависимости кол-во F^- — объем р-ра $Th(NO_3)_4$. Отбирают аликвотную порцию дистиллата, титруют, как описано выше, и, введя поправку на контрольный опыт, вычисляют содержание F^- по кривой. Л. Ч.

10127. Усовершенствованные аппаратура и методы отбора проб воздуха и определения фторидов. Мавродиняну, Ко (Improved apparatus and procedures for sampling and analyzing air for fluorides. Mavrodineanu R., Coe R. R.), Contribs Boyce Thompson Inst., 1955, **18**, № 3, 173—180 (англ.)

Для поглощения HF и SiF_4 из воздуха в конц-иях от 1 до нескольких сот γ/*л* пользуются абсорбером (А), закрытого типа сосудом из стекла пирекс конич. формы с 2 отводными трубками, емк. 500 *мл*. Анализируемый воздух со скоростью ~ 1980 *л/час* засасывается в правую трубку А, барботирует через воду (50 *мл*), из которой удален F^-, и выходит через левую трубку. При наличии в воздухе SO_2 или других мешающих в-в пробу отбирают при помощи прибора, А которого имеет 3 трубки (емк. 300 *мл*). Кол-во воды для поглощения 40 *мл*. Скорость пропускания воздуха ~ 1132 *л/час*. А соединяется с холодильником, через который отгоняют поглощенный F^- после добавления 40 *мл* 70%-ной $HClO_4$. Выход ~95% F^-; средний результат контрольного опыта 1γ F^-. Приведены описание и схема устройства автоматич. прибора, рассчитанного на отбор 4 проб одновременно. pH пробы из А доводят до 3,0±0,05, пробу переводят в пробирку Несслера, прибавляют 2 *мл* 0,01%-ного р-ра ализаринсульфоната Na, разбавляют до 100 *мл* водой (с pH 3,0) и титруют р-ром $Th(NO_3)_4$ (0,20 *г* $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ в 1 *л*) до розовой окраски. Такое же кол-во р-ра $Th(NO_3)_4$ прибавляют к р-ру контрольного опыта, который затем титруют р-ром NaF (10 γ/*мл*) до одинаковой окраски с пробой. Установлено, что при затрате 0,4 *мл* р-ра NaF (4 γ F^-) погрешность определения F^- составляет 10 %. Л. А.

10128. Новые колориметрические методы определения при помощи роданида. XI. Новый колориметрический метод определения малых количеств хлоридов, сульфидов и тиосульфатов при их совместном присутствии. Уцуми (チオシアン酸鹽を用いる新比色定量法. 第11報 共存する微量鹽化物, 硫化物及びチオ硫酸鹽の新比色定量法. 内海喩), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 608—611 (япон.)

Описан новый колориметрич. метод определения небольших кол-в Cl^-, S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ при совместном их присутствии. Ионы S^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ разрушают нагреванием с H_2O_2 в щел. р-ре, а Cl^- определяют при помощи $Hg(SCN)_2$. Для определения иона S^{2-} к анализируемому р-ру прибавляют суспензию основного карбоната Zn (полученную смешиванием Na_2CO_3 и $Zn(NO_3)_2$). Ион S^{2-} образует ZnS и осаждается. К осадку прибавляют р-р $Hg(SCN)_2$ в C_2H_5OH и выделившийся SCN^- определяют колориметрически при помощи Fe^{3+}. При > 20 *мг/л* Cl^- ион $S_2O_3^{2-}$ определяют в фильтрате при помощи $Cu_2(SCN)_2$, <20 *мг/л* Cl^-—при помощи AgSCN. Сообщение X см. РЖХим, 1955, 5753. И. Л.

10129. Новые колориметрические методы определения при помощи роданида. XII. Новый колориметрический метод определения малых количеств хлоридов, бромидов и иодидов при совместном присутствии. Уцуми (チオシアン酸鹽を用いる新比色定量法第12報, 共存する微量鹽化物, 臭化物及び沃化物の新比色定量法.), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 611—615 (япон.)

Описано определение малых кол-в Cl^-, Br^- и J^- при их совместном присутствии. J^- в смеси определяют каталитич. методом, при котором присутствие Cl^- и Br^- не мешает. J^- мешает колориметрич. определению Br^- с помощью AgSCN, а Cl^- не мешает, так как красная окраска за счет SCN^-, освобожденного Br^- и J^-, интенсивнее окраски, обусловленной Br^- и J^- по отдельности. Поправку на J^- вычисляют по вышеуказанному методу. При определении Cl^- пользуются $Hg(SCN)_2$ и вводят поправки на Br^- и J^-, определяемые вышеуказанными методами. Б. Б.

10130. Новый нефелометрический метод определения следов хлорида. Китано, Цубота (比濁法による微量鹽素イオンの新定量法. 北野康. 坪田博行) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, №9, 931—933 (япон.)

Осадок AgCl, образующийся при прибавлении $AgNO_3$ к пробе, стабилизируется при добавлении $Pb(NO_3)_2$ к $AgNO_3$. При нефелометрич. определении Cl^- к 20 *мл* воды, содержащей 0,01—30 *мг/л* Cl^-, добавляют 2 *мл* смешанного реагента (0,001 *M* $AgNO_3$ + 0,02 *M* $Pb(NO_3)_2$). Смесь взбалтывают, выдерживают в темноте в течение 20 мин. и измеряют светопропускание при 440 *мμ* в фотоэлектрич. колориметре. При $< 10^{-4}$ моля Cl^- установлена линейная зависимость между содержанием Cl^- и светопропусканием. Б. Б.

10131. Изучение микроопределения иода каталитическим методом. Лашиве (Étude du microdosage de l'iode par la méthode catalytique. Lachiver F.), Ann. chimie, 1955, **10**, jan.-fev. 92—134 (франц.)

Метод определения сотых долей γ иода основан на фотоколориметрич. измерении скорости катализируемой им р-ции окисления мышьяковистой к-ты (I) р-ром $Ce(SO_4)_2$ в кислой среде. В отсутствие катализатора (К) эта р-ция идет очень медленно при комнатной т-ре и

даже при кипении не доходит до конца. В присутствии нескольких γ иода р-ция завершается за несколько минут. Скорость каталитич. р-ции окисления I определяли по результатам фотоколориметрич. измерения ее конц-ии во времени. Максимум поглощения р-ра $Ce(SO_4)_2$ находится при 315 *мμ*, но оптич. плотность D р-ров измеряли при 440 *мμ*. Логарифм D 0,001—0,01 н. $Ce(SO_4)_2$, 0,5 н. по H_2SO_4, при 15—35° линейно зависит от логарифма конц-ии $Ce(SO_4)_2$: $\lg D = A + \alpha \lg C$ (1). D возрастает с т-рой и конц-ией I и H_2SO_4. Кинетика окисления I р-ром $Ce(SO_4)_2$ в широком интервале конц-ий I в присутствии и отсутствие иода или малых кол-в Cl^- (Br^-) подчиняется ур-нию р-ции 1-го порядка. Отсюда, а также из ур-ния (1) следует, что $\lg D$ линейно изменяется со временем протекания t р-ции восстановления $Ce(4+)$: $\Delta \lg D = 0{,}434\ \alpha K \Delta t$ (2). Константа скорости k р-ции восстановления $Ce(4+)$ в присутствии К равна сумме константы скорости в отсутствие К (k_0) и уд. каталитич. коэфф. k_c: $k = k_0 + k_c$ (3). Величина k_c представляет собой константу скорости чисто каталитич. р-ции восстановления $Ce(4+)$, отнесенную к единице конц-ии К (напр., γ/*мл*). Ур-ния (2) и (3) составляют основу каталитич. метода определения иода. В отсутствие К, в согласии с ур-нием (2), $\lg D$ линейно зависит от времени в интервале значений отношения конц-ий I: $Ce(SO_4)_2$ (m) от 5 до 20. Для катализируемой р-ции при 8,18 *м*γ на 1 *мл* р-ра ур-ние (2) выполняется только в интервале значений m 1,5—3. При $m = 2$ $\lg D$ является линейной функцией времени при любой конц-ии H_2SO_4 в интервале 0,42—1,5 н. Однако величина k несколько падает с возрастанием конц-ии H_2SO_4. Cl^- и Br^- не только сами катализируют р-цию окисления I, но и усиливают каталитич. активность иода. При этом Br^- в несколько большей степени увеличивает каталитич. активность иода, чем Cl^-. Среднее значение k_c в присутствии 0,63 *мг/мл* Cl^- или 0,45 *мг/мл* Br^- при 35° и $m = 2{,}5$ составляет соответственно $8{,}75 \pm 0{,}08$ мин.$^{-1}$ и $9{,}5 \pm 0{,}08$ мин.$^{-1}$ на 1 γ/*мл* иода. Скорость р-ции окисления I в присутствии 0,63 *мг/мл* Cl^- и 0,57—22,7 *м*γ/*мл* J^- линейно увеличивается с конц-ией иода. Промотирующее действие Br^- и Cl^- объясняется способностью этих анионов связывать Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+} и Pb^{2+}, ингибирующие р-цию каталитич. окисления I. Коэфф. k_c при конц-ии Cl^- 0,63 *мг/мл* с возрастанием m сначала увеличивается, при $m = 2$ достигает максимума, а затем спадает, сначала быстро, потом медленно. В присутствии 0,45 *мг/мл* Br^- k_c возрастает сначала быстро (от $m = 0{,}5$ до $m = 4$), а потом медленно. Конц-ия $Ce(SO_4)_2$ в интервале от 0,0074 до 0,0117 н. почти не влияет на величину k_c р-ции, катализируемой иодом. k_c этой р-ции при 35°, $m = 2{,}5$ и конц-ии иода 8,18 *м*γ/*мл* изменяется с конц-ией Cl^- или Br^- по кривой с максимумом. С возрастанием конц-ии H_2SO_4 k_c несколько уменьшается. При $m = 2{,}5$ и конц-ии Cl^- 0,63 *мг/мл* k_c р-ции, катализируемой иодом, увеличивается от 2,8 при 15° до 11,5 при 40°, причем зависимость между k_c и т-рой соответствует ур-нию Аррениуса. Энергия активации р-ции, катализируемой J^- или Cl^-, составляет соответственно 8480 и 15 000 *кал*. Каталитич. активность J^- в $1{,}5 \cdot 10^6$ раз больше, чем Cl^- (k_c для р-ции, катализируемой Cl^-, равна 0,0047 мин.$^{-1}$ на *мг/мл*). Каталитич. активность иода обусловлена J^-, J_2 или J^+. JO_3^- не катализирует р-цию окисления I. Условия определения иода с помощью каталитич. р-ции окисления I: $m = 2$—3; конц-ия $Ce(SO_4)_2$ 0,00909 н.; конц-ия Cl^- или $Br^- = 0{,}5$—1 *мг/мл*; конц-ия H_2SO_4 ~0,5 н.; т-ра при определении 0,005—0,2 γ иода $35 \pm 0{,}2°$, при определении больших кол-в 25°. Оптимальное значение конц-ии иода 5—15 *м*γ/*мл*. Открываемый минимум 0,1 *м*γ. Определению мешают: а) некоторые восстановители, которые могут присутствовать в р-ре иодидов и частично восстанавливать $Ce(4+)$; б) ионы, ингибирующие каталитич. активность J (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+, CN^-, SCN^-); в) некоторые нейтр. соли и г) Os и другие катализаторы р-ции окисления иода р-ром Ce^{4+}. При применении метода к биологич. материалам (кровь, продукты питания, щитовидная железа) производят сначала их минерализацию, затем выделяют и определяют иод. Н. П.

10132. Определение никеля, ванадия, хрома и меди в глинах спектральным методом. Астафьев Н. В., Рубинович Р. С., Яковлева С. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 2, 192—193

Определение Ni, V, Cr, Cu в пределах конц-ий 0,002—0,050% производилось в угольной дуге постоянного тока при силе тока 6,5 *а* при полном сжигании пробы (экспозиция 3 мин. 15 сек.). Пробу помещают в углубление в нижнем электроде — катоде диам. 3 *мм*, глубиной 2 *мм* при диам. электрода 4,2 *мм* (расстояние между электродами 2,5 *мм*). Спектры фотографируют при помощи спектрографа ИСП-22 на диапозитивных пластинках чувствительностью 0,25 по ГОСТ. Ширина щели спектрографа 0,01 *мм*, освещение щели при помощи однолинзового конденсора с диафрагмой. Применяли синтетич. эталоны, в качестве внутреннего стандарта вводили Co в конц-ии 0,06% от веса пробы. График строили в координатах ΔS, lg C. При работе по методу трех эталонов средние относительные, вероятные ошибки определения для Ni, V, Cr и Cu равны соответственно ±8, ±9, ±8, ±11%. Н. Г.

10133. Определение следов никеля и цинка в меди и ее солях. Мейтс (Determination of traces of nickel and zinc in copper and its salts. Meites Louis), Analyt. Chem., 1955, 27, № 6, 977—979 (англ.)

Метод основан на удалении Cu путем электролиза при контролируемом потенциале и последующем полярографич. определении Ni и Zn. Анализируемый образец, содержащий ~1 *г* Cu, растворяют в малом объеме воды или разб. HNO_3 и добавляют 60 *мл* свежеприготовленного р-ра, 4 *M* по NH_3 и по NH_4Cl и 1 *M* по $N_2H_4 \cdot HCl$ (I). Смесь выдерживают 1—2 мин., для восстановления Cu (2+) до Cu (1+) и разбавляют до 250 *мл*. Пробу р-ра подвергают электролизу в ячейке с Pt-анодом и Hg-катодом, потенциал которого автоматически поддерживают равным — 0,85 *в*. Ток пропускают 45—60 мин. без доступа воздуха, при помешивании. Конц-ия Cu уменьшается до 0,01% от первоначальной. Если оставшееся кол-во Cu все же мешает определению Ni и Zn, электролиз продолжают еще 15 мин. Не прерывая подачи тока, отбирают 50 *мл* освобожденного от Cu р-ра, переносят пробу в ячейку для полярографирования, добавляют для подавления максимума каплю 2%-ного р-ра тритона X-100, пропускают ток H_2 или N_2 и полярографируют от — 0,8 до —1,5 *в*. Для введения поправки на контрольный опыт, 60 *мл* р-ра $NH_3 + NH_4Cl + I$ разбавляют до 250 *мл*. Поправка может быть столь значительной, что при $< 5 \cdot 10^{-4}$ Zn и Ni результаты могут быть неточными. В этих случаях из р-ра $NH_3 + NH_4Cl + I$ удаляют следы Ni и Zn, подвергая его электролизу при —1,55 *в*. Освобожденный от примесей р-р применим для разбавления проб, содержащих $< 10^{-3}$% Ni или Zn. Если конц-ия Ni значительно больше, чем Zn, Ni удаляют из р-ра электролизом при — 1,20 *в*. Все значения потенциалов указаны по отношению к насыщ. к. э. При $> 10^{-4}$ вес. % Zn и Ni в меди погрешность составляет ~ ±5%. Н. П.

10134. Спектральный анализ шлаков с применением плавней. Лесникова Е. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 97—98

Разработан метод определения Ca, Al, Mn, Mg, Si и Fe в шлаках, устраняющий влияние третьих элементов. Пробы сплавляют с безводн. бурой в соотношении 1 : 4. Na стабилизирует т-ру дуги, уменьшая фракционирование. Сплавление производилось на медном круге в муфеле при 850° в течение 4 мин. Источник возбуждения спектра — дуга; нижний электрод — вращающийся круг со сплавленной пробой, верхний — угольный электрод, заточенный на полусферу. Графики строились в координатах ΔS — $\lg C$. Элементом сравнения служит Cu или фон. В качестве эталонов взяты образцы шлака Уральского ин-та металлов. Средняя ошибка анализа 4—7%. Т. Г.

10135. Спектральный анализ шлаков никелевого производства в широком интервале концентраций компонентов. Шварц Д. М., Нилова И. С., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 96—97

Методики анализов брикетированных проб (I) и р-ров (II) позволяют построить единый градуировочный график для образцов разного состава во всем интервале конц-ий: Ni 0,2—10%; Co 0,2—10%; FeO 2—60%; SiO_2 5—40%; CaO 1 — 25%; MgO 1—20%; Al_2O_3 1—15%. Условия анализа для I: дуга постоянного тока, верхний электрод — медный стержень, нижний — катод в виде брикета весом 1 *г* из смеси порошков шлака и окиси меди в соотношении 1 : 100; сила тока 5,5 *а*, обжиг 1,5 мин., время экспозиции 20 сек. Спектрограф ИСП-22, ширина щели 0,01 *мм*, трехлинзовый конденсор с диафрагмой 1,2 *мм*; квадратичная ошибка одного определения 7—14%. Методика анализа II: навеску шлака 0,3 *г* сплавляют в Pt-чашке с бурой в соотношении 1 : 10, сплав растворяют в р-ре, состоящем из 50 *мл* 40%-ного р-ра лимонной к-ты и 20 *мл* 20%-ного р-ра лимоннокислого натрия, и добавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра молибдата аммония. На плоскую торцовую поверхность графитового электрода наносят по 3 капли пробы. Условия возбуждения: генератор ИГ-2, емк. 0,005 *мкф*, индуктивность 0,55 *мгн*, сила тока 1,8—2 *а*, вспомогательный искровой промежуток 3 *мм*, рабочий 2,5 *мм*, ширина щели 0,015 *мм*, время экспозиции 3 мин. без предварительного обжига; квадратичная ошибка ±5%. Аналитич. пары линий для I: Ni 3050,82 — Cu 3156,63; Co 3502,28 — Cu 3156,63; Fe 3047,61 — Cu 3156,63; Ca 1379,33 — Cu 3088,13; Si 2516,12 и Si 2506,90 — Cu 3088,13; Al 3082,16 — Cu 3156,63; Mg 2779,83 и Mg 2795,53 — Cu 3088,13; для II: 3414,76—Mo 3195,96; Co 3405,12 — Mo 3195,96; Fe 2599,57 — Mo 2775,40; Cu 3179,33 — Mo 3195,96; Si 2881,58—Mo 2871, 51; Al 3092, 71 — Mo 3195,96; Mg 2802,70 и 2795,53 — Mo 2816,15; Cu 3247,54—Mo 3195,96 A. Т. Г.

10136. Спектральный анализ электролита гальванических ванн для цинкования и никелирования. Грищенко М. П., Шаевич А. Б., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 2, 203—204

Определялись Zn и Al в электролите кислых гальванич. ванн для цинкования и Ni, Mg и B в ваннах для никелирования. Обеззоленный фильтр, пропитанный электролитом, вводят в зону разряда дуги переменного тока на специально сконструированном вращающемся столике, который служит нижним электродом. Применялись синтетич. эталоны. Источник возбуждения: генератор ПС-39 в искровом режиме, индуктивность в контуре дуги не выключается. Аналитич. пары линий: Zn 2800,9—Fe 2787,9 A, Al 3082,1—Fe 3047,6 A, Ni 2394,5—Fe 2395,6 A, Mg 2790,8— Fe 2783,7 A, B 2496,7—Fe 2493,3 A. Средняя арифметич. погрешность (% отн.) при определении Zn 1,9. Al 6,7, Ni 2,1, Mg 2,8, B 3,2. Н. Г.

10137. Анализ методом внутреннего электролиза. Определение сурьмы, свинца и олова в типографском металле. Ипполити, Скарано (Analisi per elettrolisi interna. Determinazione di antimonio, piombo e stagno in una lega per caratteri da stampa. Ippoliti Piero, Scarano Elio), Ann. chimica, 1955, 45, № 6—7—8, 492—501 (итал.)

Для анализа типографского металла навеску ~20 *мг* в виде мелкой стружки обрабатывают 20 *мл* конц. HCl, накрывают стакан часовым стеклом и оставляют до прекращения выделения газа, что указывает на полное растворение Sn и Pb. Прибавляют несколько кристалликов $KClO_3$ для растворения Sb, смывают часовое стекло, добавляют твердый $NH_2OH \cdot HCl$ до удаления Cl_2 и небольшой избыток его и 30 *мл* р-ра желатины. Конечный объем р-ра 80—100 *мл*. Из полученного р-ра осаждают Sb на Pt-катоде, применяя Sn-анод и анолит состава 1 *M* NaCl + 0,15 н. HCl. Катод промывают, погружают 2 раза в CH_3OH, высушивают и взвешивают. К оставшемуся католиту прибавляют $KClO_3$ и нагревают до 70°. Охлаждают до комнатной т-ры, прибавляют 5 *г* винной к-ты и NaOH до исчезновения цвета Cl_2. Прибавляют каплю метилового красного и NaOH до перемены окраски и еще 2 *г*. Добавляют лед. CH_3COOH до обратного изменения окраски и еще 6 *мл*. Прибавляют ~15 *мг* Cd в форме соли. Конечный объем должен составлять 150—180 *мл*. Из этого р-ра осаждают Pb и Cd, применяя Al-анод и тот же анолит. Катод промывают, погружают в ацетон, сушат и взвешивают. Для определения веса Pb из веса осадка вычитают кол-во введенного Cd. Для определения Sn берут вторую навеску металла ~ 50 *мг* и поступают аналогично, проводя 3 электролиза — один с Pb-анодом для выделения Sb, второй с Al-анодом для удаления Pb и третий с Al-анодом для выделения Sn. Детали аппаратуры см. РЖХим, 1955, 40343. Б. А.

10138. Анализ методом внутреннего электролиза. Определение малых количеств железа. Скарано, Ипполити (Analisi per elettrolisi interna. Dosaggio di piccole quantità di ferro. Scarano Elio, Ippoliti Piero), Ann. chimica, 1955, 45, № 6—7—8, 502—506 (итал.)

При помощи описанной ранее аппаратуры (РЖХим, 1955, 40343) определяют малые кол-ва Fe (1—40 *мг*) в присутствии Zn (1—10 *мг*) и Al (до 1 *г*) методом внутреннего электролиза с Al-анодом и анолитом 1 *M*NaCl + 0,15 н.NaOH или с Zn-анодом и анолитом 0,75 н. NaOH. Б. А.

10139. Химический анализ титана и его сплавов. Пейн (The chemical analysis of titanium and its alloys. Payne S. T.), Light Metals, 1954, 17, № 197, 267—268 (англ.)

Для определения Mo 1 *г* образца растворяют при слабом нагревании в 25 *мл* HCl (уд. в. 1,18), прибавляют по каплям HNO_3 (уд. в. 1,42) (для окисления Ti), нагревают, не доводя до кипения, для удаления окислов азота, охлаждают р-р и разбавляют до 100 *мл*. К аликвотной порции прибавляют HCl (уд. в. 1,18) до 10%-ной конц-ии, разбавляют до ~90 *мл*, прибавляют 5 *мл* 90%-ного р-ра тиогликолевой к-ты, разбавляют до 100 *мл* и через 1 час фильтруют через фильтр ватман № 44 и фотометрируют при 4200 A в 1—4-*см* кювете. Для получения стандартного р-ра 2, 043 *г* $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в воде и разбавляют до 1000 *мл*; 1 *мл* р-ра содержит 1 *мг* Mo. Для повышения точности определения Mo переводят в $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. O определяют при конц-ии > 0,02% методом вакуум-плавки, N определяют по методу Кьельдаля с применением реактива Несслера. Н. С.

10140. Спектральный анализ титана на примеси. Меламед Ш. Г., Ноткина М. А., Со-

лодовник С. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 2, 179—180

Примеси P, Si, Mg, Ca в титане определяют при помощи спектрографа ИСП-22. Анализируемый образец титана переводят в двуокись, эталоны готовят механич. смешением чистой TiO_2 с окислами определяемых примесей за исключением P, который вводился в виде $Mg_2P_2O_7$. 1. P определяют в дуге постоянного тока испарением из глубокого кратера угольного электрода — анода (глубина 6 *мм*, диам. 2 *мм*) по абсолютному почернению линий PI 2553,28 A. Чувствительность определения P — 0,01%. При работе на спектрографе КС-55 чувствительность определения P — 0,005% благодаря возможности использования более чувствительной линии PI 2535,65 A. 2. Si и Mg определяют в дуге постоянного тока при испарении из угольного анода смеси 15 *мг* TiO_2, 7,5 *мг* угольного порошка, 7,5 *мг* окиси Ni. Чувствительность определения Si по относительному почернению пары линий Si I 2616,12 — Ni I 2540,02 A — 0,01%. Mg определяют по относительному почернению линий Mg II 2795,53 — Ti II 2784,64 A при содержании 0,001—0,03% и по линиям Mg 2779,83 — Ti II 2784,64 A при содержаниях от 0,03% и выше. Относительные ошибки единичных определений Si и Mg равны соответственно $\pm 8\%$ и $\pm 9\%$. 3. Определение Si, Mg, Ca искровым методом производят путем брикетирования смеси TiO_2 с медным порошком в отношении 1 : 8 под давл. 6000 $кг/см^{-2}$. Для возбуждения спектра пользуются генератором ИГ-2 по сложной схеме, индуктивность 0,55 *мгн*, емкость 0,005 *μф* при силе тока в первичной цепи трансформатора 0,5 *а*. Определение Mg производят по относительным почернениям линий Mg II 2795,53— Ti II 2805,01 A, Ca по линиям Ca II 2968,47 — Ti I 3958,21 A. Чувствительность определения искровым методом Si — 0,1%, Mg — 0,003%, Ca — 0,01%. Относительная ошибка единичного определения $\pm 5\%$. Н. Г.

10141. Спектральное определение некоторых элементов в кварце и высококремнеземистых материалах. Никитина О. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 2, 199—200

Разработан метод определения Fe, Co, Mn, Ni, Ti, Cr в разных видах кремнезема путем полного сжигания пробы в угольной дуге постоянного тока. Спектры фотографируют при помощи спектрографа ИСП-22 на диапозитивных пластинках 3° по X и Д. Пробу помещают в канал угольного электрода (анода). Сила тока 10 *а*, межэлектродный промежуток 2 *мм*. Эталоны готовят смачиванием чистого кремнезема р-рами солей определяемых элементов с последующим прокаливанием при 1100°. Внутренним стандартом служит кремний. Примеси в конц-ии 0,001% определяют из навески 20 *мг* (диам. канала анода 2,5 *мм*, глубина 3 *мм*, толщина стенок 0,3 *мм*). Для повышения чувствительности определения примесей (0,0001%) сжигают 1000 *мг* пробы. При этом в области 2400—4200 A появляется интенсивный линейчато-полосатый спектр SiO и CN, накладывающийся на аналитич. линии определяемых элементов. Для учета фона его измеряют в спектре чистого кремния в местах, где происходит наложение, рядом находят участок фона, равный интенсивности, и в рабочих спектрах производят измерения фона этого равноинтенсивного участка. Графики представляют прямую линию в интервале конц-ий 0,0003—0,1%. Абсолютная чувствительность метода 10^{-7} *г* элемента. Н. Г.

10142. Определение содержания щелочей в нерудном сырье на установке Д. Н. Иванова. Попильская Б. И., Сб. работ Мосгеолнерудтреста, 1955, № 3, 142—146

Навеску анализируемого материала 0,5 *г* обрабатывают HF в присутствии H_2SO_4. После удаления избытка к-т отфильтрованный р-р разбавляют до 100 *мл*. Затем р-р при помощи распылителя (РЖХим, 1953, 3488) подается в пламя C_2H_2-горелки. Вокруг пламени на расстоянии 5—6 *см* установлены интерференционные светофильтры с фотоэлементами: фильтр Na — с селеновым, K — с сернистосеребряным и Ca — с селеновым фотоэлементом. При включении фотоэлемента Na или K поворачивается зеркальце связанного с ним гальванометра с чувствительностью 10^{-9} *а*. Угол поворота зеркальца зависит от интенсивности попадающего на фотоэлемент излучения, в свою очередь зависящего от конц-ии элемента в р-ре. Зайчик зеркального гальванометра движется вдоль логарифмич. шкалы. Сравнением отклонений зайчика при анализе и при эталонных р-рах K и Na определяют их содержание в р-ре. Фильтр Ca установлен для устранения влияния излучения Ca на определение K и Na. Положение диафрагмы фильтра Ca обеспечивает автоматич. вычитание той части излучения Ca, которую пропускает фильтр Na и K. Погрешность составляет $\pm 5\%$. В течение часа может произвести 3—5 анализов. Б. Т.

10143. Микрометод определения температуры разложения аммиачной селитры. Шевченко Е. Т., Авилова М. К., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 4, 462—463

Для определения т-ры разложения аммиачной селитры с различными добавками применен прибор, состоящий из пробирки, содержащей 50 *г* препарата и соединенной с измерительным устройством (горизонтальная калиброванная трубка, внутри которой находится столбик ртути.) Пробирку помещают в алюминиевый блок (с электронагревом). Блок нагревается со скоростью 2,5° в 1 мин. За т-ру разложения принимают т-ру, соответствующую резкому возрастанию объема выделяющегося газа. После несложного изменения прибор можно использовать для изучения процессов, происходящих при давл. 2—3 *атм* и в вакууме. С. Р.

10144 Д. Электрохимическое определение содержания кислорода поверхностных вод. Тодт (Die elektrochemische Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Oberflächengewässern. Todt Hans-Günther. Diss. Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 21, 1771 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 37111.

10145 Д. Исследования по аналитической химии конденсированных кислот пятивалентного фосфора. Крафт (Studien zur analytischen Chemie der kondensierten Säruen des fünfwertigen Phosphors. Kraft Günther. Diss. Naturwiss. F., Frankfurt, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 69 (нем.)

См. также: Спектральный анализ 3144Бх, 3145Бх. Технич. анализы 11892. Др. вопр. 9658; 3100Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

10146. Технический анализ. Файлдс (Analysis for industry. Fildes J. E.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 366, 355—357; № 367, 412—414 (англ.)

Обзор микроаналитич. методов определения C, H и N, галогенов, As, P и других элементов. Библ. 38 назв. А. Б.

10147. Изучение элементарного органического микроанализа. I. Улучшение метода подачи двуокиси углерода для определения азота по микрометоду Дюма. Фукуда (有機微量元素分析法の研究第1報. Dumas法窒素微量定量分析に用いられる炭酸ガス發生装置の改良. 福田穣), 薬學雜誌,

Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 2, 151—153 (япон.; резюме англ.)

Выделение CO_2 при пиролизе $NaHCO_3$ может быть использовано при определении N по микрометоду Дюма, но этот способ имеет ряд недостатков в связи с затруднениями при контроле потока CO_2 и быстрым разложением $NaHCO_3$. Первое затруднение устранено применением запорного крана, регулирующего давление. С помощью запорного крана контролируют поток CO_2, автоматически поддерживая постоянное давление в трубке для сожжения. Второй недостаток устранен изобретением простого генератора CO_2, в котором 45 *г* $NaHCO_3$ обеспечивают непрерывную работу более 9 часов. Б. Б.

10148. Двухступенчатый смешанный индикатор для титрования азота по Кьельдалю. Шер (Two-step mixed indicator for Kjeldahl nitrogen titration. Sher Irving H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 831—832 (англ.)

Для приготовления нового смешанного индикатора для титрования при определении N по Кьельдалю 350 *мг* бромкрезолового зеленого растворяют в 10 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и прибавляют 1 *мл* 0,5 н. NaOH и ∼ 200 *мл* воды, затем прибавляют 22,1 *мл* водн. 1%-ного р-ра красителя нового кокцина и р-р 75 *мг* *n*-нитрофенола в нескольких *мл* 95%-ного C_2H_5OH. Смесь разбавляют водой до 250 *мл*. Для испытания индикатора несколько капель его добавляют к ацетатному или фталатному буферу с pH 4,6. В этом случае, если окраска индикатора не является серой, прибавляют определенное небольшое кол-во р-ра нового кокцина или р-ра бромкрезолового зеленого. 15 *мл* исходного р-ра индикатора, содержащего 40 *г* H_3BO_3, разбавляют до 2 *л*, 5 *мл* полученного р-ра применяют для улавливания NH_3 при отгонке. Параллельно ведут контрольный опыт. Перед титрованием пробы разбавляют до 25 *мл*. Цвет индикатора меняется из зеленого (pH $>$ 7,6) через серый (pH 4,6) к желтому (pH $<$ 4,4). Ф. Л.

10149. Быстрое определение азота в органических соединениях методом разложения йодноватой кислотой. Охаси (A rapid determination of nitrogen in organic compounds by the iodic acid decomposition method. Ohashi Shigeru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 3, 177—181 (англ.)

При нагревании 10—50 *мг* органич. в-ва с р-ром KJO_3 в 3—5 *мл* фосфорной к-ты (смесь орто-, пиро- и трифосфорной к-т) разложение в-ва сопровождается выделением N_2. KJO_3 употребляют в 2- или 3-кратном избытке против теоретич.; т-ра р-ции не должна превышать 260° (при $>$ 260° начинается разложение HJO_3). N_2 вместе с током CO_2, поступающим через очистительную колонку из аппарата Киппа, попадает в азотометр, наполненный 30%-ным р-ром KOH. Содержание N в анализируемом в-ве рассчитывают по объему N_2. Продолжительность одного определения не превышает 30—40 мин. При определении N в солях аммония, аминах, азосоединениях, пирроле, пиразолах, тиазоле и нитроне погрешность метода находится в пределах ±3%. Удовлетворительные результаты получены при анализе некоторых аминокислот. К недостаткам метода относится невозможность определения окисленного N (нитро-, нитрозорадикалы) и N в низкокипящих соединениях. Для производных пурина, атропина и лактофлавина результаты занижены. Из пиридиновых и хинолиновых колец описанным методом выделить N_2 не удалось. Л. Х.

10150. Быстрое определение чисел окисления нелетучих органических соединений методом разложения йодноватой кислотой. Охаси (A rapid determination of oxidation values of non-volatile organic compounds by the iodic acid decomposition method. Ohashi Shigeru). Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 3, 171—176 (англ.)

Степень чистоты органич. соединений рекомендуется определять по «числу окисления» (число атомов кислорода, необходимое для полного окисления одной молекулы соединения). Для окисления употребляют р-р KJO_3 (I) в фосфорной к-те (II), получаемой обезвоживанием H_3PO_4 при 300° и представляющей собой смесь орто,-пиро- и трифосфорной к-т. I во избежание неполноты окисления берут в кол-ве ⩾ 150% против теоретического. 15—100 *мг* нелетучего органич. в-ва нагревают с I и с 3—5 *мл* II до 80—240° в течение 20—30 мин. Выделяющийся J_2 улавливают 0,1 н. р-ром арсенита Na, избыток которого оттитровывают 0,05 н. J_2. Через систему просасывают CO_2 или воздух, так как установлено, что арсенит в описанных условиях воздухом не окисляется. Погрешность определения не превышает ± 1%. Л. Х.

10151. Смена лодочки с веществом с помощью магнита при прямом определении кислорода и в других микрометодах сожжения. Циммерман (Das Auswechseln der Substanzschiffchen bei der direkten Bestimmung des Sauerstoffes und anderen Mikroverbrennungsmethoden mittels Magnets. Zimmermann Wilhelm), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 888—895 (нем.; резюме англ., франц.)

Влияние атмосферного воздуха на результаты анализа устраняют с помощью постоянного магнита, позволяющего перемещать лодочку с в-вом в закрытой трубке для сожжения. Приспособление для перемещения лодочки состоит из постоянного подковообразного магнита небольших размеров с малым межполюсным расстоянием и Z-образного крючка из мягкого Fe. Последний находится в трубке для сожжения и, перемещаясь под действием магнита, передвигает Pt- или фарфоровую лодочку весом соответственно 0,75 и 1 *г*. Для перемещения лодочки магнит, полюсные концы которого отшлифованы по форме трубки для сожжения, медленно передвигают по нижней ее поверхности. Если магнит перемещают по верхней поверхности трубки для сожжения, крючок поднимается вверх и беспрепятственно движется вдоль трубки за магнитом. Таким путем крючок выводят из нагреваемой зоны перед началом каждого сожжения. После 200-кратного перемещения описанным способом лодочки с 5 *мг* легко распыляющегося в-ва потерь порошка не обнаружено. При применении описанного способа лодочку с в-вом помещают на расстоянии нескольких *мм* от входного отверстия трубки для сожжения. При определении O промывание током инертного газа продолжается вместо 5 мин. лишь 30 сек., промывающий газ направляется при комнатной т-ре по боковому капилляру прямо к входному отверстию трубки. Описанный метод применим также и в тех случаях, когда выполнение анализа не требует противоточной газовой промывки трубки для сожжения. Н. П.

10152. Определение мышьяка в мышьякорганических лекарственных препаратах. Дай Лань-фу, Тан Тэн-хань (有機砷藥物的測定法. 戴蘭馥, 湯騰漢), 藥學學報. Яосюэ сюэбао, 1955, 3, № 1, 25—32 (кит.; резюме англ.)

Описан упрощенный метод определения As в различных мышьякорганич. лекарственных препаратах, напр. новарсфенамине, дихлорфенарсине и ацетарсоне. К предварительно высушенной навеске ∼ 0,15 *г* прибавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4, 3 *мл* HNO_3, встряхивают и кипятят в течение 45 мин. Немного охлаждают, прибавляют 1 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и нагревают ∼30 мин. до прекращения выделения дыма и обесцвечивания р-ра. При охлаждении прибавляют 50 *мл* воды, 6 *мл* H_2SO_4 и 1 *г* KJ. Закрывают колбу пробкой, выдерживают 30 мин. в теплом месте и выделившийся J_2 титруют

0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ с крахмалом. 1 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ эквивалентен 3,746 *мг* As. Произведено сравнительное изучение метода с использованием стандартных образцов и вышеупомянутых препаратов. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами анализов по методам различных фармакопей. Л. Х.

10153. **Микроопределение ацетильных и бензоильных групп с помощью катионообменных смол. Тани, Нара** (**陽イオン交換樹脂によるアセチル及びベンゾイル基の微量定量法. 谷英郎, 奈良明雄**), **藥學雜誌**, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 12, 1399—1400 (япон.; резюме англ.)

Произведено микроопределение групп CH_3CO — и C_6H_5CO —в органич. соединениях с помощью катионообменной смолы. Пробы омыляют 5 н. р-ром NaOH в C_2H_5OH, пропускают через амберлит IR-120 и находящиеся в вытекающем р-ре CH_3COOH или C_6H_5COOH титруют 0,01 н. NaOH. Погрешность определения $\pm$ 0,5%. Метод быстр, прост и точен. Б. Б.

10154. **8-Оксихинолинат ванадия как реактив для открытия спиртов, тиоспиртов и аминов. Блер, Пантони** (Vanadium 8- hydroxyquinolate as a reagent for the detection of alcohols, thiols and amines. Blair A. J., Pantony D. A.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 1, 1—7 (англ.; резюме нем., франц.)

Различные классы органич. соединений открывают по вызываемому ими изменению окраски сине-черного р-ра 8-оксихинолината V (5+) (I) в тетрахлорэтане (II) или *о*-дихлорбензоле $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ *M* р-р I, используемый в качестве реактива, готовят растворением 18—19 *мг* I в 250 *мл* сухого I при нагревании до 70—80°. Р-цию выполняют добавлением 2—3 капель анализируемого в-ва к 1—2 *мл* реактива. Если через 10—15 мин. окраска смеси не изменится, смесь нагревают и наблюдают после охлаждения. На холоду тиоспирты окрашивают реактив в яркозеленый или лимонно-желтый цвет, некоторые амины — в золотисто-желтый, оранжево-желтый или зеленый цвет, карбоновые к-ты и фенолы — в синий цвет, растворимые в II спирты (III) — от пурпурного до красного цвета. Р-ция с III наиболее специфична; она ускоряется добавлением оснований, но замедляется фенолами и низкомолекулярными карбоновыми к-тами. Описанная р-ция дает положительный результат и с водн. р-рами III; время, необходимое для изменения окраски реактива, зависит от конц-ии III. Красный продукт р-ции почти не поглощает при 7000 А; исходный реактив поглощает при $<$ 10 000 А. Наблюдая за изменением оптич. плотности реактива при 7000 А во времени, судят о кинетике р-ции. Скорость р-ции с I зависит от природы заместителя и для родственных соединений возрастает в последовательности: $[-NH_2, =NH, \equiv N] > [-CH_2OH, -CH_2SH] > [=CHOH, =CHSH] > [\equiv COH, \equiv CSH]$. Предельные конц-ии *н*-C_4H_9OH, *втор*- и *трет*-C_4H_9OH при их открытии с помощью описанной р-ции соответственно равны 1 : 2500, 1 :1250 и 1 : 250. Р-ция применима для полуколич. определения III в отсутствие мешающих в-в; сравнивают оптич. плотность смеси реактива с анализируемым в-вом и соответствующего стандарта при 7000 А. Р-р I в *о*-дихлорбензоле дает аналогичные р-ции и обычно используется для открытия карбоновых к-т, фенолов, хлоргидратов. Н. П.

10155. **Цветные реакции на ненасыщенные карбонильные соединения. III. Хюниг, Утерман** (Farbreaktionen auf ungesättigte Carbonylverbindungen. III. Hünig Siegfried, Utermann Jasper), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1201—1204 (нем.)

Метод определения числа сопряженных двойных связей при карбонильной группе (СДС) с помощью азобензолгидразинсульфокислоты-4 (I) и *п*-аминодиметиланилина(II) распространен на терпеноидные альдегиды и кетоны. Определены СДС α-(III) и β-iононов (IV), β-C_{14}-(V) и β-C_{19} (VI) альдегидов и витамина-А-альдегида (VII), а также их семикарбазонов и динитрофенилгидразонов. $5 \cdot 10^{-5}$ молей в-ва (III—VII) и 200 *мг* дибензилсульфида растворяют в 50 *мл* CH_3OH. 5 *мл* полученного р-ра разбавляют CH_3OH до 50 *мл*, р-р смешивают в отношении 1 : 1 с р-ром реактива и контролируют скорость развития окраски при максимуме поглощения в УФ-спектрофотометре. По достижении постоянной величины *E* снимают кривую светопоглощения в интервале 350—880 *mμ*. Как показали измерения, IV поглощает при большей длине волны и характеризуется большей величиной *E*, чем III. *E* производных iононов меньше, чем у свободных соединений. Установлено, что до 3 СДС удовлетворительные результаты получают с I, от 3 до 6СДС—с II. Кривая светопоглощения соединения VII с I в сильнокислой области меняется очень быстро. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 4221. Л. Г.

10156. **Хроматография. V. Определение маннозы. Собуэ, Мацудзаки, Хатано** (**クロマトグラフィーによる研究. 第5報. マンノースの定量について. 祖父江寛, 松崎啓, 籏野晃**), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, **9**, № 11, 565—567 (япон.; резюме англ.)

Производные маннозы, присутствующие в древесной пульпе, точно определяют в форме бората анилин-*d*-маннопиранозида (фактор пересчета на маннозу 0,65). При р-ции между *цис*-2,3-гидроксильными группами маннозы и H_3BO_3 легко образуется комплексная соль. В гидролизованной пульпе маннозу определяют хроматографией на бумаге (фильтровальную бумагу погружают в 3%-ный р-р H_3BO_3 и, после сушки на воздухе, опускают в р-р пульпы в 3%-ной H_3BO_3, промывают C_4H_9OH, насыщ. 3%-ной H_3BO_3) с достаточной точностью; определение маннозы при помощи фенилгидразина менее точно. Производные маннозы вызывают помутнение ацетата, полученного из высококачественной пульпы для произ-ва эфиров целлюлозы, хотя основной причиной этого является пентозан. Б. Б.

10157. **Некоторые соображения по поводу определения фруктозы по реакции Селиванова. Чефурка** (Some observations on the determination of fructose by the Seliwanoff reaction. Chefurka W.), Analyst, 1955, **80**, № 951, 485—486 (англ.)

При применении метода определения фруктозы в биологич. системах, основанного на р-ции Селиванова (Roe J. H., J. Biol. Chem., 1934, **107**, 15), для компенсации характерных для этой р-ции отклонений от закона Бера вместо рекомендованных раньше трех рабочих стандартов предложено пользоваться калибровочной кривой, подчиняющейся закону Бера при условии выдержки до развития максим. интенсивности окраски. Для исследования стабильности окраски во времени измерения производили на спектрофотометре Бекмана DU при 514*mμ* (максимум поглощения окрашенного комплекса). Компоненты нагревали в течение 8 мин., охлаждали и спектрофотометрировали через различные промежутки времени. Установлено, что при конц-ии фруктозы 200 γ/*мл* наибольшая интенсивность окраски наблюдается через $\sim$ 3 часа после прекращения нагревания; через 1 час интенсивность окраски заметно уменьшается. При конц-ии фруктозы 20 γ/*мл* максим. интенсивность окраски достигается очень быстро. При конц-ии фруктозы $\leqslant$ 200 γ/*мл* после выдержки для развития максим. интенсивности

окраски калибровочная кривая подчиняется закону Бера. При конц-ии резорцина > 0,1% чувствительность р-ции снижается. Применение калибровочной кривой значительно ускоряет массовые определения. В. Р.

10158. Применение реакции с 2,4-динитрофенилгидразином к оксимам и семикарбазонам. I. Качественное и количественное определение оксима периллового альдегида, семикарбазона 5-нитрофурфурола и тиосемикарбазона *n*-ацетамидобензальдегида. Нагасава, Окума (オキシム，セミカルバゾン類に對する2,4-ジニトロフエニルヒドラチン反應の應用第1報. ペリラルデヒドオキシム,ニトロフラゾン及びチオアセタゾンの定性，定量分析. 長澤佳熊，大熊誠一），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 4, 410—413 (япон.; резюме англ.)

При р-ции между 1 молем периллового альдегида (I) в спирт. р-ре и 1 молем 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3NHNH_2$ (II) при нагревании на водяной бане образуется 2,4-динитрофенилгидразон I (III) в форме оранжевых игл, т. пл. 196°. Для микроопределения оксима I (IV) нагревают в течение 1—2 мин. смесь IV и II (по 1 капле), отфильтровывают осадок, промывают его водой, обрабатывают р-р осадка $(CH_3)_2CO$ с 1 каплей р-ра KOH (чувствительность 3 γ); фильтрат взбалтывают с 3—4 каплями $(C_2H_5)_2O$, водн. слой обрабатывают 1 каплей р-ра *n*-$H_2NC_6H_4SO_3H$ (V) (1 *г* в 75 *мл* воды и 25 *мл* лед. CH_3COOH), 2 каплями р-ра J_2 (1,3 *г* J_2 в 100 *мл* лед. CH_3COOH) и 2 каплями р-ра α-$C_{10}H_7NH_2$ (0,3 *г* в 70 *мл* воды и 30 *мл* лед. CH_3COOH); появляется розовая окраска (чувствительность 3 γ); можно обрабатывать 1 каплей IV и 3 каплями 1 н. HCl, нагревать 1—2 мин., охлаждать, добавлять по 1 капле 1%-ного р-ра резорцина в спирте, 1%-ного р-ра $Na_2[Fe(CN_5)NO]$ и 4 капли 1 н. NaOH; при этом развивается зеленая или синяя окраска (чувствительность 13 γ). Для весового определения IV с помощью II р-р 100 *мг* IV в 5 *мл*, не содержащего альдегида спирта обрабатывают 12 *мл* II, нагревают 1 час на водяной бане; через ~18 час. отфильтровывают осадок через стеклянный фильтр, промывают его водой и высушивают в форме III с т. пл. 196° (выход 99,7%). Аналогично р-р 70 *мг* семикарбазона 5-нитрофурфурола (VI) в 50 *мл* спирта нагревают в течение 2 час. на водяной бане с 12 *мл* II, получая 2,4-динитрофенилгидразон 5-нитрофурфурола; т. пл. 265—265,5° (с разложением), выход 99,6%. Для микроопределения VI в течение 1—2 мин. нагревают по 1 капле VI и II, осадок отфильтровывают, промывают его водой, к р-ру в $(CH_3)_2CO$ добавляют 1 каплю р-ра KOH; развивается зеленая окраска (чувствительность 1 γ). Описано весовое определение и микрооткрытие *n*-$CH_3CONHC_6H_4$-$CHNNHCSNH_2$ (VII) при помощи II, при котором выход *n*-$CH_3CONHC_6H_4CHNNHC_6H_3(NO_2)_2$-2,4 составляет 98,3%; по 1 капле VII и II нагревают и р-р осадка в $(CH_3)_2CO$ обрабатывают 1 каплей р-ра KOH; развивается красная окраска (чувствительность 3 γ). Б. Б.

10159. Радиальная хроматография терпенов на стеклянных пластинках, покрытых адсорбентом. Брайант (Circular chromatography of terpenes on adsorbent coated glass. Bryant L. H.), Nature, 1955, **175**, № 4456, 556 (англ.)

Ранее описанный метод разделения терпенов на прямоугольных стеклянных пластинках, покрытых слоем SiO_2 (Kirchner J. G. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 420), модифицирован для повышения четкости разделения. Круглые стеклянные пластинки (диам. 140 *мм*) покрывали слоем гидратированного силиката Mg, выдерживали 30 мин. при 105° и охлаждали 30 мин. в вакууме над KOH. В центре пластинки наносили каплю исследуемого масла и помещали пластинку адсорбентом книзу, над чашкой Петри с несколькими *мл* р-рителя и хлопчатобумажным фитилем, доходящим до центра пластинки. Фронт р-рителя отмечали восковым карандашом на верхней стороне пластинки. По прошествии 30 мин. отмечено четкое разделение терпенов внутри окружности с радиусом 57 *мм*. Метод применен для сравнения эфирных масел, выделенных из гибрида и натурального эвкалипта. Т. Л.

10160. Определение глюкуроновой кислоты I. Колориметрическое определение глюкуроновой кислоты при помощи *бис*-(4-аминофенил)-сульфона. Исидатэ, Курияма, Такитани (グルクロン酸の定量法の研究第1報. 4,4′-Diaminodiphenyl-Julfoneによるグルクロン酸の比色定量. 石館守三，栗山勳，瀧谷昭司），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 6, 69С—692 (япон.; резюме англ.)

Изучен метод определения глюкуроновой к-ты (I) цветной р-цией с 20 ароматич. аминами; удовлетворительные результаты получены с 4,4′-$(H_2NC_6H_4)_2SO_2$ (II). Изучены условия определения и разработан следующий метод: к 1 *мл* образца добавляют 5 *мл* 1%-ного р-ра II в 3,5%-ной HCl и 3 *мл* конц. HCl; р-р разбавляют до 10 *мл*, нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане и через 35 мин. фильтруют. Спектрофотометрируют при 5000 A и конц-ию I определяют по калибровочной кривой. Погрешность ⩽ 10%. Присутствие других нейтральных сахаров не мешает. Б. Б.

10161. Определение меркаптанов в газах в присутствии больших количеств сероводорода. Хаммар (Determination of mercaptans in gases in the presence of great amounts of hydrogen sulfide. Hammar C. G. B.), Svensk kem. tidskr., 1955, **67**, № 6—7, 307—310 (англ.)

Метод определения меркаптанов (I) в смесях с высоким содержанием H_2S (II) основан на селективном колич. поглощении II нагретым до 100° 0,1 н. р-ром NaOH. Р-р NaOH не поглощает I при 100°, но сорбирует количественно I и II при комнатной т-ре. Последующим нагреванием щел. р-ра в токе H_2 до 100° достигается колич. выделение I, которые поглощаются затем 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. При этом этилмеркаптан образует белый, а метилмеркаптан — желтый осадок. Во избежание образования дисульфидов в результате окисления I поглощающие р-ры, особенно NaOH, должны быть свободны от O_2. Перед каждым анализом аппаратуру, состоящую из калиброванной газовой пипетки и 2 промывных склянок (с р-рами NaOH и $AgNO_3$), промывают чистым H_2. При анализе смеси с низким содержанием I, органич. сульфиды и II количественно поглощают в токе H_2 50 *мл* р-ра NaOH при комнатной т-ре. 5,00 *мл* р-ра из поглотителя выпаривают в токе чистого H_2 при нагревании до 100°. Выделяющиеся I поглощают р-ром $AgNO_3$. Непрореагировавший $AgNO_3$ связывают избытком NH_4SCN, который оттитровывают р-ром $AgNO_3$. Для титрования пользуются несколько видоизмененным амперометрич. методом Кольтгофа и Гарриса (Kolthoff I. M., Harris W. E., Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., 1940, **18**, 161). В качестве мостика пользуются р-ром агар-агара с добавкой KNO_3. Описанный метод применим для определения I в присутствии 100-кратного избытка II с погрешностью ⩽ 10%. Н. П.

10162. Объемное определение алкинолов бромированием. I. Галоидирование 2-бутин-1,4-диола некоторыми реагентами. Таматэ, Киносита (臭素添加によるアルキノールの容量分析法

第 1 報 . 各種試液によるブチンジオールのハロゲン添加. 玉手英四郎, 木下正一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 4, 322—323 (япон.)

Исследован метод определения 2-бутин-1,4-диола иодированием и бромированием и установлено, что метод Кауфмана (Kaufmann, Arch. Pharmazie, 1925, **263**, 32—50) дает более точные результаты. Б. Б.

10163. Полярографическое определение фурфурола. Сидорова Н. Г., Вульбрун Э. А., Докл. АН УзССР, 1955, № 8, 31—35 (резюме узб.)

Фурфурол (I) определяют в заводских образцах фурфурола, конденсате паров самоиспарения, декантаторной и лютерной водах по высоте волны ($E_{1/2}$ = = — 1,43 *в* по отношению к насыщ. к. э.) в фосфатном буфере (pH 11). Точность ±2%. Не мешают небольшие кол-ва ацетона, уксусной к-ты, ацетальдегида (II). Большие кол-ва II конденсируются с I с образованием фурилакролеина (III), дающего волну с $E_{1/2}$ —1,15 *b*. На основании прямой пропорциональности между диффузионными токами 1-й и 2-й волны и конц-иями I и III в р-ре разработана методика определения I в присутствии больших кол-в II по высоте 1-й и 2-й волны. Методика применена для определения I в метанольно-фурфурольной фракции. Н. Ч.

10164. Определение некоторых сульфенилгалогенидов. Хараш, Уолд (Quantitative determination of certain sulfenyl halides. Kharasch Norman, Wald Milton M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 6, 996—998 (англ.)

Для определения 2,4-динитробензолсульфенилхлорида (I), -сульфенилбромида (II),-роданида (III) и 2-нитробензолсульфенилхлорида (IV) использован иодометрич. метод, основанный на обработке р-ров I, II, III и IV в хлористом этилене KJ в среде безводн. CH_3COOH. В присутствии безводн. CH_3COOH поправка на окисление J^- кислородом воздуха пропорциональна парц. давлению растворенного O_2 и может быть снижена пропусканием тока сухого N_2. Мешают в-ва, окисляющие J^- и быстро взаимодействующие с J_2 (бромацетон и продукты окисления циклогексена). Описанный иодометрич. метод применим для изучения кинетики р-ции I с олефинами и II, III и IV с ацетоном. Погрешность определения ±1%. Т. Л.

10165. К вопросу об идентификации наркотиков физическими методами. Часть III A. Спектрофотометрический метод исследования в УФ-области. Фармило (The physical methods for the identification of narcotics. Part III A. The ultraviolet spectrophotometric method. Farmilo Charles G.), Bull. Narcotics, 1954, **6**, № 3—4, 18—41 (англ.)

Часть II B см. РЖХим 1955, 31978. Д. С.

10166. Часть III B. Спектры поглощения 90 препаратов наркотиков и родственных соединений в УФ-области. Острейкер, Фармило, Леви (Part III B. Ultraviolet spectral data for ninety narcotics and related compounds. Oestreicher P. M., Farmilo Charles G., Levi Leo), Bull. Narcotics, 1954, **6**, № 3-4, 42—70 (англ.)

10167. Физические методы идентификации наркотиков. Часть IV A. Метод инфракрасной спектроскопии. Хабли, Леви [Physical methods for the identification of narcotics (continued). Part IVA. The infrared spect roscopic method. Hubley Charles E., Levi Leo], Bull. Narcotics, 1955, **7**, № 1, 20—41 (англ.)

10168. Колориметрическое определение сантонина. 3. Обсуждение метода с метилатом натрия. Ямагиси, Ёсида, Фудзивара (サントニンの比色定量法に關する研究 (第3報). ナトリウムメチラート法の檢討. 山岸正治, 吉田慰子, 藤原洋), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan,1954, **74**, № 12, 1351—1353 (япон.; резюме англ.)

Исследован метод колориметрич. определения сантонина при помощи CH_3ONa и установлено, что основной причиной погрешности является гетерогенность р-ра CH_3ONa. Атмосферная влага неблагоприятно влияет на точность определения. Сообщение 2 см. РЖХим, 1954, 41754. Б. Б.

10169. Колориметрическое определение сантонина. 4. Определение сантонина в *Artemisia kurramensis* Quazilbash. Ямагиси, Накамура, Накадзима (サントニンの比色定量法に關する研究 第4報. *Artemisia kurramensis* Quazilbash 中のサントニンの定量. 山岸正治, 中村功, 中島一雄), 藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 12, 1354—1356 (япон.; резюме англ.)

Содержание сантонина (I) в *Artemisia kurramensis* Quazilbash определяют экстрагированием растительного материала р-ром $Ba(OH)_2$ и подкислением вытяжки HCl; солянокислую вытяжку экстрагируют $CHCl_3$, и органич. экстракт очищают пропусканием через слой активированной Al_2O_3 или угля. Затем I определяют колориметрически с CH_3ONa. Описанный метод применим для контроля изменения содержания I в течение роста растения или в различных его частях. Б. Б.

10170. Колориметрическое определение аскаридола в спектрофотометре Бекмана. Ямагути, Сёдзи (ベックマン光電計によるアスカリドールの比色定量. 山口一孝, 庄司初枝), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 8, 846—849 (япон.; резюме англ.)

Смесь из 5 *мл* анализируемого р-ра, 2 *мл* 5%-ного р-ра гидрохинона в C_2H_5OH и 1 *мл* 38%-ной HCl нагревают 20 мин. при 70°, взбалтывают 3 мин, при 0°, нагревают 20 мин. при 250° и фотометрируют при толщине слоя 1 *см* при 4000 и 4250 А. Аналогичным образом производят контрольный опыт с 5 *мл* C_2H_5OH. Содержание аскаридола (в *мг* на 100 *мл*) вычисляют по ф-ле: $x = 308{,}7y + 15{,}7$ при 4000 А и $x = 473{,}5y + 16{,}1$ при 4250 А, где y — оптич. плотность. Среднеквадратичная погрешность составляет ±0,0217; при измерении при 4000 А предельная конц-ия равна ±17,25 *мг*. Влияние низкокипящей фракции эфирного масла *Chenopodium ambrosioides* на получаемые результаты незначительно. Расхождение результатов описанного иодометрич. метода незначительно. Б. Б.

10171. Открытие некоторых стимуляторов нервной системы. Нагасава, Окума (覺せいアミン劑の檢出法について. 長澤佳熊, 大熊誠一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 7, 773—778 (япон.; резюме англ.)

При взаимодействии 1-фенил-2-метиламинопропана (I), 1-фенил-2-аминопропана (II) и эфедрина с NaBrO и пиридином развивается окраска от красной до алой. I дает окраску от оранжевой до красной с $K_3[Fe(CN)_6]$, нитропруссидом натрия, Na_2CO_3, HCl и фенилгидразином. II окрашивается в красный цвет после добавления 1 капли 5%-ного нитропруссида натрия, 1 капли ацетона и 20—30 *мг* $NaHCO_3$ и 30-минутного нагревания. Предел чувствительности соответствует 50 γ хлоргидрата II. Указанная окраска характерна для первичных аминов (как свободных, так и их солей) и аминокислот. Эфедрин дает фиолетовую окраску при нагревании с 2-каплями 1%-ного спирта р-ра нингидрина и 1 каплей пиридина. Л. Х.

10172. Об окислении производных триметиламмония в щелочной среде. Кахан, Зименауэр (Sur l'oxydation des substances triméthylammoniées en milieu alcalin. Kahane Ernest, Simenauer Alfred), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 4, 514—520 (франц.)

При окислении холина (I) 0,1—1,0%-ным р-ром $KMnO_4$ в присутствии тетратионата в щел. р-рах с колич. выходом образуется триметиламин (II), который легко отделяется от других дистиллируемых оснований отгонкой в присутствии CH_2O. Окисление I 2—10%-ным р-ром $Na_2S_2O_8$ ранее описанным способом (РЖХим, 1953, 3163) ведет к образованию дистиллируемых оснований с колич. выходом. Выход II, как правило, составляет ≤ 80%. При такой обработке бетаин и холинфосфорная к-та, (III), не окисляемые перманганатом, также дают дистиллируемые основания с колич. выходом; содержание II в этих продуктах окисления 20—50%. Тем не менее метод последовательной обработки проб р-рами $KMnO_4$ и $Na_2S_2O_8$ из-за ряда затруднений неприменим для определения I и негидролизующейся в щел. среде III при их одновременном присутствии. Значительно лучшие результаты дает окисление щел. р-ром K_2MnO_4 (IV). При использовании IV в качестве окислителя для I, его гидролизующих эфиров и нейрина II образуется с колич. выходом. При этом IV подобно $KMnO_4$ не действует ни на III, ни на бетаин и в отличие от $KMnO_4$ не действует на II. Если анализируемая проба, кроме окисляемых IV в-в, содержит III и бетаин, то для идентификации и приближенной оценки последних пользуются манганатно-персульфатным методом. После обработки пробы щел. р-ром IV действием 30%-ного CH_3OH разрушают избыток окислителя, сменяют приемник для дистиллата и ранее описанным способом производят окисление персульфатом натрия. Для отделения II подкисленный дистиллат концентрируют до небольшого объема, а затем отгоняют II в присутствии CH_2O. Отгоняющийся II поглощают 50%-ной H_2SO_4. Описанный метод пригоден для анализа биологич. материалов. В-ва группы I в кипящих щел. р-рах окисляются ферратом натрия, образуя лишь следы дистиллируемых и титруемых оснований. Н. П.

10173. О разделении комплекса «гумулона» методом распределительной хроматографии. Верзеле (Sur la séparation du complexe humulone par chromatographie de partage. Verzele M.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, № 1-2, 70—86 (франц.)

Для разделения горького в-ва хмеля на компоненты экстракт хмеля, содержащий на 10 *мг* смеси гумулонов (I), растворяют в 1 *мл* изооктана (II) и вводят в колонку, содержащую в качестве неподвижной фазы силикагель, предварительно пропитанный смесью 80 *мл* 0,5 *M* K_2HPO_4 + 25 *мл* 0,3 н. NaOH + 11,6 *мл* CH_3OH (III). pH и конц-ия III неподвижной фазы, а также свойства силикагеля влияют на разделение I на компоненты. В качестве подвижного р-рителя применяют 2,2,4-триметилпентан или II. После введения 1 *мл* экстракта хмеля в II, колонку промывают 1 *мл* II и затем начинают вымывание со скоростью 0,5—0,7 *мл/мин*. Поскольку I при действии света переходит в гумулинон, задерживаемый колонкой, последнюю помещают во время хроматографирования в темную комнату или обертывают черной бумагой. Хроматографирование продолжается 16—17 час.; собирают 120 фракций объемом 5—7 *мл*. Конц-ию компонентов I в вытекающем р-ре определяют спектрофотометрически. Средние значения $E^{1\%}_{1см}$ I при 238, 276, и 325 *мμ* соответственно равны 384, 257 и 178. Спектрофотометрич. измерения производят при 276 *мμ*, так как величина светопоглощения р-ров I в II при этой длине волны не изменяется во времени. Помимо ранее идентифицированных компонентов I — адгумулона, гумулона и когумулона — обнаружен еще один компонент I — прегумулон (IV). На долю IV, вымываемого между лупулоном и адгумулоном, приходится 1—5%. При скорости вымывания 0,22—2,0 *мл/мин* установлена следующая последовательность вымывания компонентов экстракта хмеля: лупулон, хлорофилл, IV, адгумулон, I, когумулон. Н. П.

10174. Хроматографическое разделение и определение метиловых эфиров порфирина. Раппопорт, Калверт, Лофлер, Гаст (Chromatographic separation and determination of porphyrin methyl esters. Rappoport D. A., Calvert C. R., Loeffler R. K., Gast J. H.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 5, 820—822 (англ.)

Порфирины (I) выделяли из биологич. жидкостей экстрагированием этилацетатом, осаждением $Ca_3(PO_4)_2$ или солью Pb. Смесь I этерифицировали, растворив сырой экстракт в 3—4 объемах CH_3OH, насыщ. HCl (газом), и р-р выдерживали ~ 18 час. при комнатной т-ре в темноте. После разбавления водой метиловые эфиры I экстрагировали $CHCl_3$, экстракт промывали и упаривали в вакууме до 0,5—2 *мл*. 50—200 *μл* р-ра наносили в центре квадратного куска фильтровальной бумаги ватман № 3 ММ (3,25 × 3,25 *см*), которую высушивали и помещали между стеклянными пластинками; через отверстие в центре верхней пластинки шприцем вводили 2 *мл* р-рителя A (петр. эф.-хлороформ, 3 : 1). После того, как фронт р-рителя поднимался на ~ 1/2 пути, бумагу высушивали и вводили шприцем 8 *мл* р-рителя *B* (гептан-дихлорэтан-*трет*-бутиловый спирт, 20 : 1 : 1,5). После проявления бумагу сушили и хроматограмму изучали в УФ-свете. R_f октаметилового эфира уропорфирина I, тетраметилового эфира копропорфиринов I и III и диметилового эфира протопорфирина IX соответственно составляет: 0; 0,53; 0,62 и 0,83. При помощи только р-рителя *B* разделены метиловые эфиры протопорфирина и копропорфиринов I и III. В присутствии примесей пользуются дополнительным р-рителем (петр. эф.-хлороформ, 1 : 1). Для определения эфиров I, последние извлекают из соответствующих участков бумаги при помощи 1,5 н. HCl (≥ 30 мин. в темноте) и флуориметрируют в флуориметре луметрон 402- EF с монохроматич. первичным (365 *мμ*) и вторичным (600 *мμ*) фильтрами. Чувствительность описанного метода ~ 0,1 γ I, погрешность ±3%. Т. Л.

10175. Применение адсорбционных колонн при анализе эмульсий типа масло в воде. Грин, Харкер, Хауитт (The use of adsorption columns in the analysis of oil-in-water emulsions. Green T., Harker R. P., Howitt F. O.), Analyst, 1955, 80, № 951, 470—475 (англ.)

Эмульсии ланолина, стабилизированные мылом, фильтруют через слой смеси цеокарба 225 с животным углем (последний служит дополнительным адсорбентом и снижает скорость фильтрования). Цеокарб обменивает Na^+ на H^+, превращая мыло с жирные к-ты, которые адсорбируются на колонке, вместе с масляной фазой эмульсии; фильтрат представляет собой чистую водн. фазу. Жирные к-ты медленно вымывают горячим 90%-ным C_2H_5OH. Масляную фракцию вымывают трихлорэтиленом. В присутствии мыл ненасыщ. к-т применяют чистый цеокарб, во избежание необратимой сорбции на угле. Аналогично ведут анализ при наличии в качестве стабилизатора анионных моющих средств (цетилсульфат натрия). В присутствии катионных моющих средств (бромистый цетилтриметиламмоний) колонку заполняют анионитом деацидит-FF. При неионных моющих средствах (лиссаполь N) хорошие результаты получены при применении смеси цеокарба с деацидитом или чистого животного угля; в послед-

нем случае, однако, затруднено вымывание стабилизатора. В. А.

10176. Идентификация чернил для целей криминологии методом хроматографии на бумаге. Макрис, Риганезис (Characterization of inks by paper chromatography, for criminological purposes. Macris C. G., Riganezis M. D.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 2, 129—134 (англ.; резюме франц., нем.)

Для анализа малых кол-в чернил (⩾ 0,0001 *мл*) применен метод радиальной хроматографии (Rutter L., Analyst, 1950, **75**, 37). В качестве проявителя рекомендуется смесь *н*-C_4H_9OH-конц. CH_3COOH (1 : 1) и щел. р-р C_2H_5OH. После опрыскивания р-рами $NaHSO_3$, H_2O_2, KOH или $K_3[Fe(CN)_6]$ хроматограммы изучали в УФ-свете. Приведены цвета флуоресценции для различных сортов чернил. Л. Х.

См. также: Хроматография 9527, 11468, 11481, 11482; 3103Бх, 3111—3113Бх. Технич. анализ 3090Бх, 3091Бх, 3095Бх, 3097Бх. Др. вопр. 10355, 11924; 3104—3109Бх, 3120—3123Бх, 3127—3142Бх, 3146—3148Бх, 3170—3172Бх, 3175Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ. ПРИМЕНЕНИЕ

10177.¶ Новые исследовательские лаборатории.— (New research laboratories.—), Pract. Engng, 1955, **31**, № 778, 137—138 (англ.)

Кратко описаны новые, открытые инструментальной фирмой Брауна лаборатории, предназначенные для исследования и усовершенствования выпускаемых ею приборов. Ю. Т.

10178. Столы для микровесов без вибраций. Гизель, Штребель (Vibrationsfreie Wägetische für Mikrowaagen. Gysel Heinrich, Strebel Werner), Mikrochim. acta, 1954, № 6, 782—784 (нем.; резюме англ., франц.)

Каменная плита весом ~200 *кг* установлена на 4 пружины (высотой по 100 *мм*), сжимающиеся под весом плиты на 40—15%. Пружины заключены в цилиндрич. корпуса, заполненные битумом, имеющим следующие показатели: т-ра размягчения по методу кольца и шара 38—44°, по Кремер-Сарнову 25—30°; морозостойкость по Фрасу ниже — 15°; т-ра каплепадения (Уббелоде) 48—57°, пенетрация при 25° составляет 180—200 *мм*. М. Щ.

10179. Конструкция и калибровка источника γ-лучей с интенсивностью 100 *кюри*. Чорлсби, Флинт (The construction and calibration of a 100-curie gamma irradiator. Charlesby A., Flint O.), Atomics, 1955, **6**, № 4, 100—107, 120 (англ.)

Описывается конструкция и действие удобного и простого источника γ-лучей (100 *кюри*) с радиоактивным Co. Сравнение теоретич. оценки распределения интенсивности источника с эксперим. определением интенсивности подтверждает вычисленное распределение потока. Рассчитанные абсолютные величины интенсивности γ-лучей отличаются от наблюдаемых на опыте на 35—40%. В. Е.

10180. Установка для количественного анализа путем непрерывного измерения интенсивности ядерного магнитного поглощения. Элскен, Шоу (Technique for continuous intensity standartization in quantitative analysis by nuclear magnetic absorption. Elsken R. H., Shaw T. M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 2, 290—292 (англ.)

Описывается ядерный резонансный спектрометр, который может быть использован для непрерывного измерения интенсивности ядерного магнитного поглощения. Уровень мощности радиочастотного сигнала генератора уменьшается при увеличении проводимости настроенной цепи. Изменение проводимости можно осуществлять путем подачи сигнала от калибратора или от образца, находящегося между полюсами постоянного магнита. Интенсивности этих сигналов можно сравнивать непосредственнно, записывая с помощью самописца попеременно сигнал от образца и от калибратора. Более удобен метод нулевого баланса. В этом случае два сигнала с разностью фаз 180° одновременно подаются на вход генератора. Если сигналы от образца и от калибратора взаимно компенсируются, то режим работы генератора не изменяется и на выходе сигнал отсутствует. Метод нулевого баланса обеспечивает также взаимную компенсацию погрешностей, вызываемых флюктуациями напряжения звукового генератора, от которого питаются калибратор и катушка модуляции. На 0,15 *M* р-ре азотнокислого железа исследовалась стабильность работы установки. За 30 час. среднее отклонение для метода нулевого баланса ± 0,3%, а для обычного метода ±4,4%. Установка может быть использована для измерения влажности гигроскопич. материалов по интенсивности протонного резонанса. К. В.

10181. Теоретический принцип масс-спектрографа с электромагнитной фокусировкой. Давтян О. К., Сб. хим. фак. Одесск. ун-та, 1954, **4**, 33—38

Согласно расчету автора, применение в масс-спектрографе, обладающем селектором скоростей, фокусирующей магнитной линзы и отклоняющего магнита с прямоугольными полюсами может обеспечить получение сверхвысокой дисперсии порядка 70 *мм* на 1% мол. веса. Указывается, что существенным затруднением при реализации подобной схемы может явиться необходимость установки экрана под малым углом к оси масс-спектрографа. В. Б.

10182. Двухступенчатый магнитный анализатор для определения отношения распространенностей изотопов 10^4 : 1 или более. Уайт, Коллинс (A two stage magnetic analyzer for isotopic ratio determinations of 10^4 to 1 or greater. White F. A., Collins T. L.), Appl. Spectroscopy, 1954, **8**, № 4, 169—173 (англ.)

Одним из факторов, определяющих разрешающую способность масс-спектрометра, является рассеяние ионов на небольшие углы при упругих столкновениях с молекулами газа. Это затрудняет измерение распространенностей изотопов соседних масс, если их отношение составляет 10^4 или более. Для уменьшения этого эффекта применен двухступенчатый магнитный анализатор с параллельной ориентацией полей, дающий в целом отклонение на 180°. Между анализаторами расположена система щелей, которая пропускает при данной напряженности магнитных полей ионный луч лишь одного изотопа. Для стабилизации полей использован ядерный резонанс. Если оба анализатора настроены на фокусировку ионов одной массы, то вероятность прохождения ионов с массой, отличающейся на 1, через промежуточные щели, составляет $\sim 10^{-4}$, а вероятность попадания этих ионов на коллектор $\sim 10^{-8}$. Это позволяет с большей точностью измерять ионный ток малораспространенного изотопа. Л. Г.

10183. Два ионных источника для получения многозарядных ионов азота. Джонс, Цуккер (Two ion sources for the production of multiply charged nitrogen ions. Jones Royce J., Zucker Alexander), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 6, 562—566 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 15740.

10184. Электрический фильтр масс. Пауль, Ретер (Das elektrische Massenfilter. Paul W., Raether M.), Z. Phys., 1955, **140**, № 3, 262—273 (нем.)

Ранее (РЖХим, 1954, 41777) был предложен новый фильтр масс с использованием переменного электрич. поля, распределение потенциалов которого в любой момент времени является квадратичной функцией координат. В настоящей работе подробно исследован частичный случай, когда поле, образованное четырьмя гиперболич. электродами, симметрично по отношению к оси x: $V = (U_t/r_0^2)(y^2 - z^2)$, где V — потенциал точки с координатами y и z; r_0 — расстояние от оси x до вершины гиперболы; $U_t = U_g + U_0 \cos \omega t$ — напряжение на электродах, состоящее из постоянной составляющей U_g и переменной $U_0 \cos \omega t$. Ионы, входящие в такое поле, либо колеблются вокруг его центра симметрии с амплитудами, не превосходящими определенного максим. значения (стабильные траектории), либо их амплитуды быстро увеличиваются, так что ионы попадают на электроды, задающие поле (нестабильные траектории). На коллектор приходят лишь ионы, движущиеся по стабильным траекториям. Движение иона по той или иной траектории зависит от m/e и не зависит от направления и величины его начальной скорости. Разрешающая способность фильтра $m/\Delta m = 0{,}75/(1 - U/U_{\text{макс}})$, где $U = U_g/U_0$; $U_{\text{макс}} = 0{,}166$. Поле с квадратичным распределением потенциалов было с достаточной точностью аппроксимировано четырьмя круглыми латунными стержнями. Опыты по изучению ионного тока изотопов Rb подтвердили основные выводы теории. Эксперим. полуширина линий оказалась вдвое меньше, чем теоретич., так как ионы, движущиеся по траекториям, граничащим с нестабильными, также удаляются из пучка, как показывает более детальное рассмотрение. При увеличении начальной скорости ионов разрешающая способность падает, так как не все ионы, движущиеся по нестабильным траекториям, успевают в этом случае попасть на электроды. Л. Г.

10185. Метод сравнения высот пиков в масс-спектрометрии. Тейлор (A peak height comparison method for mass spectrometry. Taylor C.), Arkiv fys., 1954, **8**, № 3, 201—210 (англ.)

Описан метод измерения отношения ионных токов в масс-спектрометре путем последовательной записи автоматическим потенциометром вершин измеряемых пиков. С помощью делителя напряжения высота большего пика устанавливается равной высоте меньшего, так что отношение ионных токов может быть определено по показаниям делителя. Применяется электрич. развертка спектра. Метод дает точность, промежуточную по сравнению с получаемой при использовании двойного коллектора и при обычной регистрации спектра. Л. Г.

10186. Новые спектральные приборы. Прокофьев В. К., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 6, 643—661

Приводится краткое описание новых спектральных приборов, разработанных в СССР за последние 3 года: дифракционного спектрографа ДФС-6, флуоритовых спектрографа и монохроматоров для исследований в вакуумной области спектра, сверхсветосильных стеклянных спектрографов ИСП-26 и ИСП-63, светосильного спектрографа с плоской решеткой ДФС-4 для видимого спектра, многопризменного стеклянного спектрографа ИСП-67 и диффракционных спектрографов ДФС-2 и ДФС-3 для исследований при высокой дисперсии, интерференционных приборов, визуальных спектральных приборов, спектрофотометров — регистрирующего СФ-2 и нерегистрирующих по типу СФ-4, инфракрасного спектрометра с повышенной разрешающей способностью ИКС-6, приспособлений к спектрографам, регистрирующего микрофотометра МФ-4, а также демонстрационной аппаратуры. В. Д.-К.

10187. Спектральные характеристики советских диффракционных решеток. Герасимов Ф. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1954, **18**, № 6, 662—663

Приведены краткие спектральные характеристики диффракционных решеток, производимых в СССР в 1954 г. (200, 300, 600 и 1200 линий на 1 *мм*). Т. М.

10188. Принцип нового инфракрасного спектрофотометра. Луфт, Майе (Principes d'un nouveau spectrophotomètre infrarouge. (Communications présentées aux journées d'études sur l'infrarouge). Luft Karl Friedrich, Maillet Henry), Rev. optique, 1954, **33**, № 12, 644—648, 649—653 (франц.)

Описан принцип спектрофотометра для измерений в ИК-области, фотометрич. система которого позволяет сравнивать два пучка лучей при каждой длине волны. В зависимости от длины волны ширина щели фотометра регулируется автоматически. В приборе использована логарифмич. шкала для отсчета длин волн и непосредственная запись величины отношения светопоглощения. Дисперсионная система представлена одной призмой, рассчитанной на лучи с длиной волны 1—15 μ. Приводятся схемы оптич., электрич. части и регистрирующего устройства. Описанный прибор позволяет получать при малых затратах времени точные и воспроизводимые результаты. Поэтому новый спектрофотометр пригоден для серийных анализов в пром-сти. Н. П.

10189. Конструкция и применение приспособления для инфракрасной микроспектрофотометрии. Котс, Офнер, Сиглер (Design and performance of an infrared microscope attachment. Coates Vincent J., Offner Abe, Siegler E. H., Jr), J. Opt. Soc. America, 1953, **43**, № 11, 984—989 (англ.)

Описывается конструкция зеркального микроскопа, устанавливаемого на стандартных инфракрасных однолучевых спектрометрах Перкин — Эльмер; модели 12, 112 и 13. Микроскоп, состоящий из сферич. зеркал Шварцшильда, устанавливается за выходной щелью спектрофотометра, выходная щель которого, уменьшенная конденсором в 8,5 раза, фокусируется на образце, размеры которого не превышают 650×220 μ и за которым помещен объектив, дающий 25-кратное увеличение. Имеется система визуального контроля положения образца при 175-кратном увеличении. Свет, прошедший микроскоп, фокусируется на приемнике ИК-радиации. Приведены спектры поглощения ряда волокон, кристаллич. и жидких образцов. При контрольных измерениях ошибок, связанных с диффракцией ИК-излучения на микрообразцах (проволока диам. 23 μ), и при диафрагме 15×650 μ, рассеяние, вследствие диффракции излучения, составляло в области 2—6 μ 1%, при 8 μ 2%, при 10 μ 3% и при 12 μ 5%. Е. П.

10190. Эффективная ширина спектральных линий в спектральной фотометрии. Джанкс, Салпетер (Effektive Linienbreiten in der Spektralphotometrie. Junkes J., Salpeter E. W.), Spektrochim. acta, 1955, **7**, № 1, 60—63 (нем.; резюме англ.)

Приведены результаты исследования спектрального фотометрич. метода, основанного на измерении «эф-

фективной» ширины спектральных линий. Принцип измерений аналогичен методу измерения «эффективных» поперечных сечений фотографич. изображений звезд (Siedentopf H., Astron. Nachr., 1934, **254**, 33—38). Под «эффективной» шириной линии понимается ширина щели спектрофотометра, при которой достигается заданная освещенность фотометрич. индикатора. Спектрограмма при этом устанавливается таким образом, что линия располагается симметрично относительно щели фотометра. Приведены результаты измерений интенсивностей линий железа в спектре искровой дуги описанным и обычным методами почернения. Указывается, что метод почернений дает надежные результаты в области весьма малых интенсивностей и значительно уступает методу «эффективной» ширины линий при больших интенсивностях, где последний может оказаться единственно применимым. Приведен обзор работ в области методов измерения ширины спектральных линий, обусловленной в основном диффракцией и рассеянием в спектрографах. В. Б.

10191. Сравнение светосилы спектрометров с призмой и решеткой. Жаккино [Luminosités comparées des spectromètres à prismes et à réseaux (Communications présentées aux journées d'études sur l'infrarouge]. Jacquinot Pierre), Rev. Optique, 1954, **33**, № 12, 653—658 (франц.)

Автор показывает, что при осуществлении одинакового разрешения в спектральном приборе с призмой или эшелеттом (в спектре наибольшей интенсивности) последний всегда дает большую светосилу. При этом предполагается, что площадь решетки и площадь основания призмы одинаковы. В. Ч.

10192. Простое устройство для получения непрерывного спектра Лаймана в далекой ультрафиолетовой области. Роман, Баллоффе, Водар (Dispositif simple pour la production du spectre continu de Lyman dans l'ultraviolet lointain. Romand Jacques, Balloffet Germaine, Vodar Reris), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 4, 412—415 (франц.)

Описана разновидность разрядной трубки для получения сплошного спектра в далекой УФ-области при конденсированном разряде. Особенность этой трубки состоит в том, что для начальной фазы разряда используется ток по поверхности капилляра. Это избавляет от необходимости создавать определенное начальное давление газа в трубке. В. Ч.

10193. Чувствительный фотометр модулированного света и его применение в урановом флуориметре. Флорида, Дейви (A sensitive photometer using modulated light and its application in a uranium fluorimeter. Florida C. D., Davey C. N.), J. Scient. Instrum., 1953, **30**, № 11, 409—412 (англ.)

Описан фотометр для измерения флуоресцентной способности элементов, состоящий из фотоумножителя, усилителя, измерительного устройства и источника питания. Усилитель трехкаскадный, коэфф. усиления каждого каскада равен $\sim$40. Прибор измеряет свет интенсивностью $\sim 10^{-10}$ *лм*. Чувствительность повышена в 4 раза фазовым выпрямителем, который исключает шумы, находящиеся вне фазы со световой модуляцией. Темновой ток уменьшают охлаждением и уменьшением общего напряжения на трубке — оба эти фактора дают 10-кратное увеличение чувствительности. Для определения малых кол-в U сплавляют образец, содержащий неизвестное кол-во U с NaF, затем исследуют флуоресценцию сплава при освещении его Уф-светом. Интенсивность пропорциональна кол-ву U в образце. Источником УФ-света служит Hg-лампа, свет которой фокусируется на образец системой кварцевых линз. Вторая система линз проектирует свет люминесценции на катод фотоумножителя. Разница в измерениях одного и того же образца $\sim$3%. Ошибка при смене образца $\sim$10%. Чувствительность прибора $5 \cdot 10^{-10}$ *г* U в пробе. О. С.

10194. Влияние неоднородности на излучение светящихся пламен. Пепперхофф, Грасс (Einfluß der Inhomogenität auf die Strahlung leuchtender Flammen. Pepperhoff Werner, Grass Günter), Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, **26**, № 1, 9—18 (нем.)

Авторы прежних работ (Griffith E., Awbery. I H., Proc. Roy. Soc., 1929, **A 123**, 412 и Zeise H., Forsch. Yng.-Wes., 1940 **A 11**, 58—66) ограничивались лишь анализом так называемого метода обращения (МО) спектральной линии и исходили из предположения о постоянстве поглощательной способности (ПС) по сечению температурно-неоднородного пламени. В статье приведены результаты соответствующих обобщений для пламен, состоящих из нескольких зон, расположенных как симметрично, так и несимметрично, и характеризующихся различными от зоны к зоне, но постоянными для каждой из них т-рами и ПС. Показано, что характер распределения ПС по зонам оказывает существенное влияние на результат измерения т-ры пламени как МО, так и с помощью цветового пирометра (методом красно-синего отношения). Однако при обоих методах измеренная т-ра всегда лежит между наивысшей и наинизшей из т-р зон. Показано также, что в видимой области спектра результат измерения по МО существенно зависит от длины волны λ, при которой получено обращение. Лишь при λ более 100 μ, если пламя является серым, результат можно считать не зависящим от λ. Для пламени с постоянной по сечению т-рой МО дает истинную т-ру независимо от характера распределения ПС. Выяснено, что суммарная энергия излучения неоднородного пламени во всей спектральной области, найденная по т-ре обращения, всегда выше, а по красно-синему отношению — ниже истинного значения. Существенно, что среднее арифметич. из суммарных энергий, найденных обоими методами, весьма близко к истинному значению. В. Б.

10195. Свойства водородной лампы для измерительных целей. Керн (Eigenschaften einer Wasserstofflampe fur Messzwecke. Kern Josef), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 12, 536—538 (нем.)

Основными недостатками старых конструкций водородных газоразрядных ламп являлись высокое питающее напряжение и водяное охлаждение. Конструкция, предложенная автором, имеет оксидированный W-катод, благодаря чему разность потенциалов на электродах ламп снижается до 95 *в* при анодном токе 200—400 *ма*. При длинах волн, меньших 3500 A, спектр является сплошным. Проведенное автором исследование распределения энергии в спектре лампы показало наличие максимума при λ = 2600A. Прибор работает без водяного охлаждения. Срок службы — 500 час. В. Б.

10196. Моментальная киноспектрография и ее применение для изучения быстрых химических реакций. Лапорт (Ciné-spectrographie par éclairs électroniques: son utilisation pour l'étude de la cinétique de réactions chimiques brèves. Laporte Marcel), Mikrochim. acta, 1955, № 1, 155—169 (франц.; резюме нем., англ.).

Дается описание аппаратуры для моментального фотографирования спектров поглощения и ее применения для качеств. и колич. исследования быстро протекающих хим. р-ций. Установка состоит из мощной ксеноновой лампы, спектрографа со сменной стеклянной и кварцевой оптикой и регистрирующей кинокамеры. Лампа работает в импульсном режиме от конденсаторов (1—4 *мкф*), время разрядки которых составляет

10^{-5} сек.; частота импульсов регулируется электронным контуром. Мощность лампы при вспышке 3 *Мвт*, световой поток $12 \cdot 10^7$ *лм*. Спектры поглощения, получающиеся при отдельных вспышках, фотографируются на медленно движущейся фотопленке (напр. 250 *мм/сек* при 50 вспышках в 1 сек.), которая после проявления обрабатывается на регистрирующем микрофотометре. Аппаратура применена к исследованию р-ций H_2O_2 с $KMnO_4$ и щавелевой к-ты с KJO_3 и рекомендуется для исследования быстрых р-ций и р-ций с участием неизолируемых промежуточных в-в. Приведено описание установки и метода обработки эксперим. данных. В. Щ.

10197. О чувствительном дифференциальном рефрактометре. Мартенс, Стюарт (Über ein empfindliches Differentialrefraktometer. Martens J., Stuart H. A.), Arch. techn. Messen, 1953, № 208, 111—112 (нем.)

Описан автоколлимационный рефрактометр повышенной чувствительности, в котором свет преломляется призмой, наполненной измеряемым в-вом и помещенной в плоскопараллельную кювету с известным в-вом. Прибор измеряет разность показателей преломления измеряемого и известного в-в. Непосредственно измеряемой величиной является отклонение преломленного луча, связанное с показателем преломления ф-лой: $s = 4f\,\mathrm{tg}(\varphi/2)(n - n_0)$, где f — фокусное расстояние коллиматорной линзы, φ — преломляющий угол призмы, n — показатель преломления в-ва внутри призмы, n_0 — показатель преломления в-ва вне призмы, s — измеряемое отклонение. Точность прибора $\Delta n = 2 \cdot 10^{-6}$. Необходимое постоянство т-ры в в-ве достигается при помощи водяной бани. О. С.

10198. О модификации оптического метода исследования предкритического и критического состояния жидкости. Гютнэр Т., Бюл. Польск. АН, 1954, 2, № 3, 147—148; Bull. Acad. polon. sci., 1954, 2, № 3, 147—148 (англ.)

Описано видоизменение оптич. метода изучения явлений в области крит. состояния жидкостей (Swiętosławski, Güthner, Roczniki Chemii, 1952, **26**, 196), которое сводится к замене цилиндрич. трубок капиллярными, наружные стенки которых отшлифованы так, что в сечении получаются квадрат, прямоугольник и квадрат, одна из стенок которого является частью окружности. Приведена фотография трубки при 20°, наполненной эфиром. На границе раздела вместо мениска видны два «рожка», концы которых не соприкасаются друг с другом. Установлено, что существует простое соотношение между показателями преломления света для монохроматич. источника и шириной полос, наблюдаемых в газовой и жидкой фазах. Плотность фаз можно вычислять по ур-нию Лоренц-Лоренца. Дана фотография приборов-близнецов для измерения поверхностного натяжения по методу сравнительных измерений, аналогичных описанным ранее (Smith, Wojciechowski, Bull. Acad. Polonaise Sci., 1936, A, 123). Б. С.

10199. Фотография в экспериментальной физике. Цшашель (Die Photographie in der Experimentalphysik. Tzschaschel R.), Naturwiss. Rundschau, 1954, 7, № 4, 140—145 (нем.)

Иллюстрируется многочисленное применение фотографич. методов в различных разделах эксперим. физики. В. Б.

10200. Рентгеновский спектрометр с двойной диффракцией для исследования излучающих веществ. Каммингс, Каулитц, Сандерсон (Double diffracting X-ray spectrometer for study of irradiated materials. Cummings W. V., Kaulitz D. C., Sanderson M. J.) Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 4, 5—13 (англ.)

Для исследования β- и γ-активных в-в предложена конструкция рентгеновского спектрометра, позволяющая избежать влияния их активности на показания Г.—М.-счетчика. Для этой цели на пути диффракционного луча помещен изогнутый Al-монокристалл, разрезанный параллельно плоскости (111), после отражения от которого этот луч попадает в Г.—М.-счетчик, защищенный от попадания в него постороннего излучения. Рентгеновская трубка расположена вертикально и может вращаться вокруг образца. Предусмотрены приспособления, позволяющие, не дотрагиваясь до образца, производить юстировку последнего, перемещать монохроматизирующий монокристалл и Г.—М.-счетчик. Приведен материал, иллюстрирующий работу спектрометра. А. Б.-З.

10201. Измерение брэгговских отражений от монокристалла счетчиком Гейгера. Геометрические проблемы. Хиршфельд, Шмидт (Geiger-Counter measurements of single-crystal Bragg reflections the geometrical problem. Hirshfeld F. L., Schmidt G. M. J.), Bull. Res. Council Israel, 1953, **3**, № 1-2, 37—45 (англ.)

Рассматриваются геометрич. возможности измерения интенсивностей всех отражений от монокристалла — принципиальные основы различных схем диффрактометров. Указаны три возможные схемы. Во всех схемах рассматриваются условия регистрации отражений, т. е. условия пересечения сферой отражений, точка за точкой, всех точек обратной решетки; рассматриваются движения, выводящие точки, лежащие вдоль линий, параллельных одной из осей обратной решетки (скажем c^*) на сферу отражений. Экваториальный метод. Для выведения любой точки обратной решетки на сферу отражений, кристалл поворачивают вокруг горизонтальной оси так, чтобы вся избранная линия (скажем $h_n k_n l$) обратной решетки попала в горизонтальную экваториальную плоскость. Для этого нужен поворот на угол φ. Затем кристалл поворачивается вокруг вертикальной оси на угол $\psi + \theta$ так, чтобы интересующая точка $h_n k_n l_n$ попала на сферу отражений. Счетчик, при выведении любой точки, поворачивается только в горизонтальной плоскости и если кристалл поворачивается вокруг вертикальной оси на угол $\psi + \theta$, то счетчик поворачивается вокруг той же оси на угол 2θ. Эквинаклонный метод. Для регистрации отражений, т. е. выведения любой точки обратной решетки на сферу отражений, кристалл и счетчик должны поворачиваться (каждый) вокруг двух осей. Одна ось является общей осью поворотов и для кристалла и для счетчика, но скорости вращения различны для счетчика и для кристалла. Один из углов поворота счетчика (ν) является постоянным для всех точек одного слоя (плоскости) обратной решетки. Тангенциальный метод. Кристалл поворачивается первоначально так, что вся линия обратной решетки $h_n k_n l$ оказывается касательной к сфере отражений. Затем кристалл поворачивается так, что все точки линии $h_n k_n l$ последовательно пересекают сферу отражений. При этом и кристалл и счетчик должны поворачиваться каждый вокруг двух осей. Одна ось, перпендикулярная к кругу отражений, является общей осью поворотов (для данной линии $h_n k_n l$) и кристалла и счетчика, причем счетчик должен поворачиваться на угол 2ρ, а кристалл на угол ρ. В статье приведены ф-лы, связывающие углы поворотов с координатами точек обратной решетки. Рассмотрены методы измерения интегральной интенсивности и введения поправки Лоренца. Для измерения интегральной интенсивности отражений рекомендуется пользоваться неподвижным положением кристалла и сходящимся пучком рентгеновских лучей. М. У.

10202. Высокотемпературный рентгеновский гониометр. Баттерс, Парр (A high-temperature X-ray goniometer. Butters R. G., Parr J. Gordon), Canad. J. Technol., 1955, 33, № 2, 117—(121 англ.)

Описана конструкция рентгеновского гониометра, приспособленного для работы при т-рах до 1100°. Высокотемпературная камера предназначена для исследования фазовых превращений в поликристаллич. объектах и представляет собой латунный цилиндр, охлаждаемый водой, в котором размещены плоский объектодержатель и печь с Pt-обмоткой. Каркас печи изготовлялся из стеклообразного Si. Т-ра образцов измерялась Pt—Pt-Rh-термопарой. Ввод и вывод рентгеновских лучей осуществлялся через Al-окошко. Вакуумные уплотнения резиновые. Перед разогревом печи камера наполнялась He, очищ. на силикагеле при т-ре жидкого воздуха. Рекомендуется применение геттеров. Как иллюстрация приведены результаты исследования сплава с 45% Zn и 55% Cu при т-рах 20, 350 и 550°. А. Б.-З.

10203. Дозиметр для рентгеновских и гамма-лучей. Ющенко Н. Г., Вестн. рентгенол. и радиологии, 1955, № 1, 69—75

Портативный дозиметр с батарейным питанием. В комплект прибора входят ионизационные камеры объемов в 3000, 4,5 и 0,3 *см*³, позволяющие производить измерения в диапазонах 0—40 *μрентген/сек*, 0—200 *μрентген/сек*, 0—200 *рентген/мин* и 0—600 *рентген/мин*. Камера объемом 3000 *см*³ подключается к прибору непосредственно, 2 другие камеры — через высокоизоляционный кабель длиной 8 *м*. Электрометрич. часть прибора состоит из 2-каскадного усилителя, выполненного на пальчиковых лампах 1Б1П и 1А1П. Оба каскада работают по принципу катодного повторителя. На выходе усилителя включен микроамперметр на 130 *μа*, позволяющий вести помимо наблюдений за показаниями прибора также контроль режимов ламп усилителя. Погрешности дозиметра в пределах ±3%. В. Б.

10204. Необходимые условия для успешного применения в спектрометре со счетчиком метода измерения суммарного отражения от неподвижного кристалла. Ланг (Suggested necessary conditions for successful use of the stationary crystal integrated reflection measuring method with the counter spectrometer. Lang A. R.), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 10, 1039—1040 (англ.)

Указывается условие для достижения наименьшей критичности установки угла поворота кристалла при исследовании суммарных отражений. По этому условию плоскость, содержащая падающий луч и нормаль к отражающей поверхности кристалла, должна быть параллельна оси полос фокусов, характерных для большинства рентгеновских трубок. Дается практический способ установки кристалла на гониометре, позволяющий наиболее быстро выполнить указанное условие. В. Д.-К.

10205. Автоматически регистрирующий микрофотометр. Грудемо (An automatically recording densitometer. Grudemo A.), Appl. Scient. Res., 1954, 4B, № 1-2, 3—9 (англ.)

Описан прибор, предназначенный для измерения оптич. плотности рентгенограмм. Определение интенсивности базируется на непрерывном сравнении (с помощью фотоэлемента) почернения пленки с плотностью серого клина. Измерения ведутся вдоль прямой на движущейся рентгенограмме с записью положения клина. Свет от электрич. лампы с помощью вращающегося экрана направляется поочередно по одному из двух оптич. каналов прибора. В одном он проходит через измеряемую фотопленку, в другом — через серый клин. Интенсивность света определяется фотоэлементом типа 931A. Реверсивный мотор, управляемый (от фотоэлемента) электронной схемой типа брауновского электронного потенциометра, устанавливает серый клин на равенство интенсивности обоих световых потоков. Движение клина передается перу и записывается на бумаге вращающегося барабана. Перо при своей максим. скорости проходит всю шкалу за 2,5 сек. Движение барабана синхронно с перемещением регистрируемой фотопленки. Скорость движения пленки от 0,045 — 1,8 *см/сек*. Скорость движения бумаги превышает скорость пленки в 5—200 раз. В устройстве микрофотометра предусмотрен ряд блокировок (движения серого клина, пленки и т. д.). Серый клин рекомендуется изготовлять на рентгеновской пленке (того же сорта, что и измеряемая), засвечиванием видимым светом по одному из следующих трех законов: $E = c_1x$; $E = c_2x^2$; $E = E_0 \cdot 10^{-kx}$ (E — экспозиция, x — координата точки на пленке). Засвечивание пленки производится при вращении полоски патефонным мотором под непрозрачным экраном, вырез которого ограничен кривой, соответствующей выбранному закону распределения почернения. М. У.

10206. Новый прибор для обнаружения пьезоэлектрического эффекта. Пепинский, Беклунд, Диамант, Пердок (New sensitive piezoelectric detector. Pepinsky R., Baecklund J., Diamant H., Perdok W. G.), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 11, 1076—1078 (англ.)

Подробно описан электронный прибор для обнаружения пьезоэлектрич. эффекта кристаллов в диапазоне частот 0,5—3,5 *Мгц*. В. Р.

10207. Конструкция кристаллических моделей. Викер (Sur la construction des modèles cristallins. Vicaire P.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1954, 77, № 10-12, 1410—1417 (франц.)

Описываются способы изготовления кристаллич. моделей, материалом для которых служили алебастр, цемент или Al. Для массового выпуска моделей автор рекомендует изготовление их из пластич. материалов путем формовки и штамповки. Точность изготовленных моделей в пределах 1°. Г. Г.

10208. Приспособление для изготовления монокристальных сфер. Хукстра, Гэ, Тривич (A device for preparing single crystal spheres. Hoekstra John J., Ke Bacon, Trivich Dan), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 10, 1033—1034 (англ.)

Описывается приспособление к токарному станку, позволяющее вытачивать сферич. образцы из монокристальных металлич. стержней, необходимые для изучения поверхностных процессов, являющихся функцией кристаллич. плоскостей, параллельных активной поверхности. Устройство состоит из державки, устанавливаемой на суппорте, в которой закрепляются резец и копир. Под осью вращения монокристального стержня устанавливается цилиндрич. штифт, по поверхности которого движется копир. Одинаковый профиль резца и копира в горизонтальной плоскости обеспечивает правильную сферич. форму вытачиваемого образца. Необходимые установка резца в одной горизонтальной плоскости с осью вращения образца и установка оси штифта в одной вертикальной плоскости с осью вращения образца выполняются с помощью шаблона. Д. Х.

10209. Конструкция экстензометра для изучения крипа. Госсик (Design of extensometer for creep studies. Gossick Ben R.), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 9, 907—909 (англ.)

Описан экстензометр, применявшийся для измерения малых линейных перемещений при изучении пластич. свойств материалов в условиях одновременного действия силы и дейтронной бомбардировки. Прибор пред-

ставляет собой индуктивный датчик, сердечник которого жестко связан с образцом, подвергающимся испытанию. Сердечник перемещается внутри полого цилиндра, являющегося каркасом для индуктивного моста, состоящего из двух обмоток последовательно включенных в первичную цепь так, что ток по ним идет в разных направлениях, и симметрично намотанной между ними вторичной обмотки, в цепь которой включен усилитель с выходом на записывающий миллиамперметр. Когда сердечник находится на одинаковом расстоянии от первичных обмоток, ток на выходе равен нулю. При смещении сердечника при деформировании связанного с ним образца, во вторичной цепи появляется ток, величина которого линейно зависит от величины смещения в интервале от 0 до 0,2 *мм*. Для балансирования электрич. цепь рабочего датчика последовательно соединяется с помещенным на расстоянии от него аналогичным датчиком, сердечник которого может перемещаться от руки. Ю. Т.

10210. **Магнитные крутильные весы. Барбье** (Balance magnétique de torsion. Barbier J. C.), J. phys. et radium, 1954, **15**, № 12, 76S — 77S (франц.)

Весы предназначены для изучения магнитных свойств неокисляющихся сталей с малой магнитной восприимчивостью ($\chi = 10^{-2}$—10^{-3}) в магнитных полях порядка поля земного магнетизма. Две индукционных катушки прямоугольного сечения создают вблизи образца постоянное магнитное поле H. Две других катушки создают переменное по направлению H магнитное поле h, величина которого в центре образца равна нулю. Измерение силы $F = \chi \cdot H \cdot dh/dx$, воздействующей на образец при наложении на поле H градиента dh/dx, сводится к измерению пары сил кручения нити. Коромысло весов, подвешенное в центре к крутильной нити, имеет на одном конце образец, а на другом — немагнитный противовес, восстанавливающий равновесие. Крутильная нить диам. 30 μ изготовлена из W. Угол вращения подвижной части регистрируется оптически. Весы пригодны и для определения остаточного магнетизма. Н. П.

10211. **Два новых метода определения электрических постоянных жидкостей в диапазоне дециметровых волн. Хубер** (Zwei neue Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Materialkonstanten von Flüssigkeiten im Dezimeterwellenbereich. Huber Oskar), Z. angew. Phys., 1954, **6**, № 1, 9—14 (нем.)

См. РЖФиз, 1955, 12188.

10212. **Новый эталонный набор денсиметров. Налимов П. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та метрологии, 1954, № 22, 98—107

Описан новый набор денсиметров (Д), состоящий из 67 ареометров и изготовленный с целью замены прежних эталонных наборов Д. Точность показаний новых Д по сравнению со старыми увеличена: для участка ареометрич. шкалы 0,65—1,5 *г/мл* в 5 раз, для участка 1,5—1,85 *г/мл* в 2,5 раза. Приведены результаты испытаний нового набора Д. Испытания заключались в приготовлении р-ров определенной плотности, измерении последней исследуемыми Д и гидростатич. способом. Ю. Т.

10213. **Коммерческие ареометры — приборы для точных измерений плотностей жидкостей. Дженкинс** (Commercial hydrometers are designed for accurate readings of liquid densities. Jenkins J. B.), Electrotypers and Stereotypers J., 1954, **19**, № 4, 117, 119 (англ.)

Описание коммерческих ареометров, градуированных в *г/см*³, градусах Тваделла и градусах Боме. П. К.

10214. **Вязкость газов и газовых смесей (сообщение второе). Голубев И. Ф., Петров В. А.**, Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1953, № 2, 5—33

Описаны конструкции нескольких типов предложенных авторами капиллярных вискозиметров, позволяющих изучать вязкость газов при давл. 1—1000 *ат* и т-рах от 0 до 500—600°. Приведена схема обработки эксперим. данных и оценена точность измерений (порядка 1%). Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 51417. Е. С.

10215. **Тепловой манометр для измерения давления газа до 50—60 *мм* рт. ст. Миртов Б. А.**, Ж. техн. физики, 1955, 25, № 3, 466—471

Манометр (М) работает при высокой (~450°) постоянной т-ре нити, что позволяет продлить область измерений на давл. до 50—60 *мм* рт. ст. Указывается, что средняя длина свободного пробега молекул газов при таких давлениях на один-два порядка меньше диаметра нити М. Достаточная чувствительность прибора при указанных давлениях доказывает необоснованность оценки рядом авторов верхнего предела работы М сравнением размеров последнего лишь со средней длиной свободного пробега молекул. Утверждается, что возможность использования М при сравнительно высоких давлениях обусловлена наличием молекул, длина свободного пробега которых значительно превосходит среднюю длину свободного пробега. В предлагаемой конструкции показания снимаются по шкале миллиамперметра, включенного в простую компенсационную схему, позволяющую измерять разность токов, протекающих через нить при измеряемом и определенно заданном давлениях. Т-ра нити устанавливается каждый раз по порогу «зажигания» — моменту появления свечения нити, что, как показано другими авторами и в настоящей работе, позволяет производить измерения с высокой точностью. Область наибольшей чувствительности М ~7 · 10^{-2} — 30 *мм* рт. ст. В. Б.

10216. **Пароциркуляционный прибор для исследования равновесий. Хипкин, Майерс** (Vapor-recirculating equilibrium still. Hipkin Howard, Myers H. S.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 12, 2524—2528 (англ.)

Описана новая конструкция прибора для изучения равновесий пар—жидкость. Равновесие достигается через 30—45 мин. путем многократного пропускания паров через слой жидкости в контакторе. Для проведения процесса в адиабатич. условиях контактор и испаритель помещены в кожух с кипящей жидкостью. Для заполнения кожуха выбирается в-во с интервалом кипения 0,5° и с т-рой кипения несколько большей, чем т-ра процесса, что позволяет поддерживать в кожухе атмосферное или пониженное давление. Т-ра измерялась двумя медно-константановыми термопарами, одна из которых помещалась в кожух, другая — в контактор. Термопары соединены с прибором, регулирующим работу нагревателя в кожухе. Нагреватель испарителя работает в постоянном режиме. Конструкция нагревателей обеспечивала постоянство т-ры до ±0,1°. Отбор проб из жидкой и паровой фаз производился с помощью тефлоновых вентилей. Образцы анализировались рефракционным методом. Результаты, полученные для систем гептан — толуол и метанол — CCl_4, хорошо согласуются с литературными данными и в пределах аналитич. точности совпадают с рассчитанными по ур-ниям Ван-Лаара и Маргулеса. Для систем графически представлена зависимость т-ры кипения, относительной летучести и коэфф. активности от состава жидкой фазы. Система метанол — CCl_4 имеет азеотроп, содержащий 55,1% метанола при 55,7°. Л. Б.

10217. **Экспериментирование в области высоких давлений. Ньюитт, Бетт** (Experimenting at high pressures. Newitt D. M., Bett K. E.), Nature, 1953, **171**, № 4355, 668—669 (англ.)

Обзор современного состояния вопроса и обсуждение дальнейших перспектив развития исследований при сверхвысоких давлениях. Е. Р.

10218. Температуры, достижимые в печи с сопротивлением из молибденовой проволоки. Вартенберг (Mit molybdän-drahtöfen erreichbare temperaturen. Wartenberg H.), Chem.-Ingr.-Techn., 1954, **26**, № 8-9, 508—509 (нем.)

Указывается на невозможность использования печей с нагревателями из Мо-проволоки при т-ре свыше 1400—1500°. Причиной этого, по мнению автора, является окисление Мо восстанавливающимися керамич. материалами. Этот вывод делается на основании прежней работы автора (Z. phys. Chem., 1927, **128**, 439) по окислению W. В. М.

10219. Перемешивание воздухом в калориметрах с с бомбой. Уитакер, Гхош, Чакраворти (Air Stirring for bomb calorimeter. Whitaker J. W., Ghosh A. K., Chakravorty R. N.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**В—С**) **14**, № 1, 24—26 (англ.)

Проверена возможность и целесообразность применения размешивания жидкости в калориметре (К) для сжигания посредством продувания через нее воздуха или O_2 вместо обычно применяемой для этой цели пропеллерной мешалки. В К почти до дна погружается медная трубка, верхний конец которой на уровне калориметрич. жидкости посредством каучука соединяется со стеклянной трубкой, через которую подается воздух. Нижний конец трубки обертывается 3—4 слоями тонкой медной сетки для лучшего раздробления пузырьков воздуха. Продуваемый в К воздух предварительно насыщается водяным паром, для чего пропускается через склянку с водой и затем через пустую склянку для освобождения его от брызг. Наиболее удобная скорость продувания воздуха 1 *л/мин*, однако эта величина не критична. Влажность воздуха до 70% заметно влияет на величину теплового значения К. При большей влажности получаются совпадающие данные. Введение воздушного перемешивания почти не сказывается на продолжительности главного периода, поправка на радиацию вычисляется как обычно. Точность работы К повышается за счет уменьшения ошибки, вносимой теплотой трения мешалки; уменьшения теплообмена из-за теплопроводности мешалки; постоянства теплопотерь (неподвижная мешалка); устранения теплообмена между К и нагретым мотором; уменьшения объема К, что дает бо́льший подъем т-ры; исключения ошибок вследствие выделения теплоты трения мешалки о бомбу или стенки калориметрич. сосуда вследствие случайных соприкосновений. Т. Р.

10220. Автоматический регистратор давления для изучения кинетики газовой фазы. Паттерсон, Симор (An automatic pressure recorder for the study of gas phase kinetics. Patterson D., Seymour R. C.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 2, 50—51 (англ.)

Точно отмеренный объем газа вводится в резервуар, в котором происходит изучаемая р-ция. Давление газа уравновешивается столбом ртути в капилляре. В стенку капилляра впаяно два контакта. При повышении давления в резервуаре контакты размыкаются, вследствие чего спец. электронная схема приводит в действие устройство, поднимающее баллон с ртутью, сообщающийся с капилляром. При понижении давления ртутный столб размыкает контакты, при этом, наоборот, баллон опускается и, таким образом, давление уравновешивается. Перемещение баллона связано с самопишущим прибором. Прибор регистрирует давление в диапазоне 100—5 *см* рт. ст. с точностью 0,5 *мм*. О. Т.

10221. Прибор для записи развертки во времени полярографических токов. Валента (Přístroj pro zápis časového průběhu polarografických proudů. Valenta P.), Chem. listy, 1955, **49**, № 4, 559—561 (чеш.)

Сконструирован прибор, который автоматически и периодически записывает прямо на бумагу полную полярографич. кривую исследуемого в-ва от заданного начального до конечного напряжения. Преимуществом этого способа записи развертки во времени полярографич. тока является то обстоятельство, что в этом случае отсутствуют ошибки, обусловленные изменением силы остаточного тока или смещением потенциала капельного электрода из области диффузионного тока (напр. при изменении сопротивления ячейки), которые могут искажать вид временной зависимости тока при постоянном приложенном напряжении. Одновременно можно изучать временную зависимость в присутствии некоторых деполяризаторов, а также образование новых волн. При употреблении прямой записи на бумагу отпадает необходимость проявлять запись, и регистрацию можно производить непосредственно. Прибор состоит из источника поляризационного напряжения, которое накладывается на ячейку, и измерительного сопротивления. Первоначальное постоянное напряжение превращается с помощью мультивибратора в переменное с частотой 50 *гц* и после усиления двухступенчатым усилителем записывается с помощью самопишущего вольтметра Metra DRgT. Прибор питается от электрич. сети и работает практически без обслуживания. Он может употребляться для многодневной записи полярографич. тока, для регистрации изменения конц-ии полярографически активных в-в с течением времени при контроле производственного процесса. P. Zuman

10222. Записывающий полярограф переменного тока. Бьюкенен, Уэрнер (A recording A. C. polarograph. Buchanan G., Werner R. L.), Austral. J. Chem., 1953, **6**, № 4, 439—442 (англ.)

В описанном приборе к ячейке (Я), кроме постоянного тока, подводится дополнительно переменный ток 50 *гц* (несколько *мв*). Для уменьшения сопротивления параллельно Я включен конденсатор 2000 *μф*. Суммарный постоянный и переменный ток, питающий Я, проходит через сопротивление 100 *ом*, которое одновременно является входным сопротивлением электронного усилителя. Выход усилителя через купроксный выпрямитель присоединен к самопищущему миллиамперметру (М) на 1 *ма*. При полном усилении вся шкала М соответствует 1,7 *μа*. Величину выбросов на кривой регулируют включением параллельно М конденсаторов емк. 0,50, 100 или 200 *μф*. Полная полярограмма (0—2 *в*) снимается за 15 мин. Воспроизводимость результатов 0,5%. Для сравнения описанного (1) и обычного полярографов (2) исследован р-р: $2{,}5\cdot10^{-4}$ *M* Pb^{2+}, $7{,}7\cdot10^{-4}$ *M* Tl^{+}; $5{,}0\cdot10^{-4}$ *M* In^{3+} и $3{,}75\cdot10^{-4}$ *M* Cd^{2+} (фон 0,5 н. HCl). В первом случае всем ионам соответствуют на кривой четкие максимумы, во втором на кривой имеется два перегиба, не соответствующих ни одному из ионов. А. С.

10223. Новый метод определения малых осмотических давлений. I. Принцип метода и прибор. Клессон, Якобссон (A new method of determining small osmotic pressures. I. Principle and apparatus. Claesson Stig, Jacobsson Gunnar), Acta chem. scand., 1954, 8, № 10, 1835—1842 (англ.)

Осмометр для измерения малых осмотич. давлений состоит из осмотич. ячейки типа Фусса—Мида (Fuoss R. M., Mead D. J., J. Phys. Chem., 1943, 47, 59) и интерференционного манометра. Обе стороны ячейки соединены трубками с манометрич. цилиндрами диам. 20 *мм*, в которые налит р-ритель. Цилиндры, дно и крышка которых представляют собой плоскопараллельные стеклянные пластинки, поставлены на пути двух лучей упрощенного интерферометра Рэлея. При отсчете с точностью до одной полосы на интерференционной картине, точность определения уровня жидкости в манометре 1—2μ. Определение осмотич. давления

производят динамич. методом, экстраполированное на нулевую конц-ию значение определяется с точностью $1-2 \cdot 10^{-2}$ *мм*. И. С.

10224. **Определение вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей по методу «падающего шарика».** Сентюрин Г. Г., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1954, № 19, 22—26

Описан вискозиметр, состоящий из двух коаксиальных цилиндров; наружный цилиндр служит термостатом. Шарик сбрасывается в верхней части крышки вискозиметра пружинным сбрасывателем; момент падения на расположенное у дна приспособление педального типа через электрич. контакт сопровождается световым сигналом. Коэфф. внутреннего трения определяется по ур-нию Стокса — Ладенбурга $\eta = {}^2/_9 g r^2 (d - d_1)/V (1 + 2{,}4r/R)(1 + 3{,}1r/H)$, где g — ускорение силы тяжести, r — радиус падающего шарика, d и d_1 — плотности шарика и жидкости соответственно, R — радиус вискозиметрич. цилиндра, H — высота падения шарика, V — скорость падения шарика. Л. Б.

10225. **Разработка конструкций порометров для изучения структуры пористых тел методом вдавливания ртути.** Плаченов Т. Г., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 3, 245—253

Описаны 5 последовательно разработанных автором конструкций порометров для изучения структуры пористых тел методом вдавливания ртути, состоящих из стальной бомбы, куда опускается спец. дилатометр (Д), а также манометров и прибора для заполнения Д ртутью. Для создания в бомбе высокого давления 800—2000 *атм* используется сначала сжатый азот из баллона, а затем ручной масляный насос, а до 5000 *атм* — 2 усилителя давления. Д состоит из калиброванного капилляра и капсюля, нижнее отверстие которого запаивается после помещения в него навески исследуемого в-ва. После откачки воздуха Д через капилляр заполняется ртутью. Повышение давления в бомбе, куда помещен Д, вызывает вдавливание ртути в поры испытуемого в-ва и опускание ее уровня в капилляре Д. Это изменяет электрич. сопротивление петли из платиновой проволоки, пропущенной через калиброванную часть капилляра Д, что фиксируется с помощью омметра. Эффективный радиус пор в-ва, соответствующий данному давлению, определяется по ур-нию капиллярного падения: $r = 2\sigma \cos\theta/P$, где σ — поверхностное натяжение, θ — угол смачивания и P — давление. Показана пригодность порометров для исследования твердых пористых тел с эффективными радиусами пор от 55 000 до 15 А. Ю. Т.

10226. **Простой прибор для сравнения эмульсий и суспензий.** Пирс (Simple apparatus for comparing emulsions and suspensions. Pearce D. A.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 1, 163—164 (англ.)

В деревянной раме, которая может вращаться вокруг горизонтальной оси, закреплены 6 стеклянных цилиндров высотой 25 *см*, диам. 4 *см*. В цилиндры вносят ингредиенты смеси; вращая рамку, приготавливают одновременно все образцы и через некоторое время наблюдают сравнительную стойкость эмульсий, суспензий или пен. И. С.

10227. **Прибор для непрерывного электрофореза на бумаге.** Холдсуэрт (An apparatus for continuous electrophoresis on paper. Holdsworth E. S.), Biochem. J., 1955, 59, № 2, 340—345 (англ.)

Описан прибор для непрерывного электрофореза на бумаге, пригодный для препаративных разделений. Р-р разделяемой смеси в буфере с помощью шприца, приводимого в действие синхронным мотором, непрерывно подается на висящий вертикально лист фильтровальной бумаги 52 × 43 *см*. Толщину и плотность бумаги выбирают в зависимости от кол-ва и подвижности разделяемых в-в. По листу из лотка медленно течет вниз буферный р-р и с зубцов, вырезанных в нижней части листа, стекает в 29 пробирок, служащих для обработки фракций. По сторонам к листу прижаты электроды — платиновые проволоки в целлофановых трубках, через которые медленно протекает буферный р-р. Это обеспечивает однородное электрич. поле в листе, постоянство pH и отсутствие загрязнений продуктами электролиза. Для отвода образующегося тепла бумага по всей площади соприкасается с холодильником с проточной водой, что дает возможность разделить энзимы и др. термолабильные в-ва. Электрофорез ведется при напряжении до 840 *в* и силе тока 2—30 *ма*; за сутки можно разделить 4 *мл* 5%-ного р-ра. И. С.

10228. **Непрерывный электрофорез на бумаге.** Дикастро, Сан-Марко (Continuous electrophoresis on paper. Dicastro G., San Marco M.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4157—4159 (англ.)

Сконструирован прибор для непрерывного электрофореза, в котором обеспечивается однородное электрич. поле, постоянство pH и ионной конц-ии на всем листе бумаги во время разделения. В отличие от предлагавшихся устройств (Durrum, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4875) лист бумаги имеет по бокам по три полоски, погружаемые в три ячейки с электродами. Через ячейки протекает буферный р-р со скоростью 40—50 *мл/час*, электроды с каждой стороны соединены параллельно. Верхняя часть листа помещена в сосуд с буферным р-ром, который медленно стекает вниз по бумаге. Прибор изготовлен из плексигласа и помещен в камеру с влажным воздухом. Для каждого в-ва на листе получается прямая, тангенс угла наклона которой равен отношению скорости движения данного компонента в поле к скорости стекания р-ра. Прибор удобен при анализе смесей аминокислот, белков, сахаров и др. И. С.

10229. **Применение метода химического анализа посредством выпрямленного радиочастотного тока для обнаружения хроматографических зон.** Блейк (An adaptation fo the rectified radio-frequency method of chemical analysis for chromatographic zone location. Blace G. G.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 701—702 (англ.)

Метод измерений с помощью выпрямленного радиочастотного тока (RRF-метод) применим для обнаружения зон при хроматографировании на бумаге и в электрофорезе. Зоны обнаруживаются при помощи токов смещения, пульсирующих через стекло, отделяющее электроды от полоски хроматографич. бумаги, на которой хроматограмма нанесена обычным способом. После выпрямления микроамперметр показывает полное сопротивление той части полоски, которая находится в пространстве между электродами. Для органич. в-в применена установка с усилителем. Метод позволяет обнаружить и бесцветные зоны. В. М.

10230. **Прибор для ситового анализа** (Analysen-Siebapparat.—), Brennstoff-Chemie, 1955, 36, № 5-6, 28 (нем.)

Кратко описан прибор для ситового анализа, в котором приводятся в колебательное движение непосредственно ткань сеток сит. При этом рамы сит колеблются незначительно. Колебания сеток синусоидальны с наличием регулируемых высших гармоник, что наиболее благоприятно для процесса просеивания и уменьшает прилипание материала к ситам. Прибор работает от сети переменного тока 220 *в*, 50 *гц* и потребляет 50 *вт*. И. И.

10231. **О целесообразной изоляции лабораторных ректификационных колонок.** Юнге (Beitrag zur Kenntnis der zweckmäßigen Isolierung von Laboratoriums-Rektifizierkolonnen. Junge C.), Chem. Technik, 1954, 6, № 1, 37—38 (нем.)

Рассмотрены затруднения, связанные с применением вакуумных рубашек для тепловой изоляции колонок.

Предлагается изоляция с помощью слоя стеклянного волокна толщиной 50 *мм*. П. К.

10232. Исследование ректифицирующего действия лабораторных колонн, наполненных фарфоровыми кольцами. Гельперин Н. И., Вильшау К. В., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 3, 254—261

Описана эксперим. установка для исследования ректифицирующего действия фарфоровых колец (ФК) типа ВЭИ в качестве насадки в лабораторных ректификационных колоннах. Установка состоит из трех стеклянных, снабженных электрич. нагревателями царг, в которые помещаются ФК. На верхнюю царгу надевается «головка полной конденсации» со счетчиком флегмы. Описана методика проведения и результаты опытов. Применительно к ректификации стандартной смеси бензол-дихлорэтан установлены аналитич. зависимости для оптимальной скорости паров, коэфф. массопередачи, кол-ва теоретич. ректификационных тарелок и средней высоты насадки, эквивалентной одной теоретич. тарелке, от геометрич. размеров ректификационной колонны и элементов насадки. Установлено, что эффективность насадки изменяется по высоте, оказываясь миним. в средних и максим. в нижних слоях насадки. Показано, что насадка из ФК является эффективной и может быть рекомендована в качестве стандартной для лабораторных и полупроизводственных ректификационных колонн. Ю. Т.

10233. Лабораторная установка для непрерывной подачи газов под высоким давлением. Шполянский М. А., Завод. лаборатория, 1954, **20**, № 8, 993—994

Установка предназначена для непрерывной и равномерной подачи газов под давл. до 300 *ат* в течение длительного времени (до 150 час.) Установка состоит из двух газгольдеров (Г) емкостью по 45 *л*, двух дозировочных насосов (ДН) конструкции ГИВД, мерного бака и мерного сосуда. Заполнение Г осуществляется из стандартных баллонов со сжатым газом. Сжатие до рабочего давления производится перекачиванием жидкости из мерного бака ДН с производительностью до 15 *л/час*. Равномерная подача газа осуществляется вытеснением путем непрерывной подачи жидкости в Г из мерного сосуда ДН с производительностью до 2,5 *л/час*. Во время использования газа из одного Г второй заполняется. Н. М.

10234. Прибор для приготовления газовых смесей. Хансен (A device for preparing gas mixtures. Hansen N. R.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 2, 75—76 (англ.)

Описан прибор для заполнения газовыми смесями пропорциональных счетчиков, принцип которого заключается в поочередном введении в счетчик отмеренных порций газов. Для уменьшения загрязнений и потерь компонентов смеси перевод газа из одной части прибора в другую и заполнение счетчика осуществляется вытеснением газа ртутью. В связи с этим газовая смесь загрязнена парами ртути. Процесс заполнения счетчика длится несколько минут. В. К.

10235. Определение плотности небольших осколков. Праймак, Дей (Determination of density of small fragments. Primak William, Day Paul), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1515—1517 (англ.)

Описано применение флотационного метода определения плотности твердых тел (Hutchison C. A., Johnston H. L., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 3165), для определения плотности (*d*) небольших кристаллов (40—100 меш) весом <1 *мг*. Исследуемый образец помещается в тонкостенный капилляр диаметром приблизительно в 3 раза бо́льшим диаметра образца, длиной 25 *см*, нижний конец которого почти запаян. Очистка и сушка образца производится вместе с капилляром. Капилляр помещается в термостатируемую стеклянную пробирку диам. 12 *мм*, заполненную жидкостью с *d*, близкой к *d* образца. Медленно изменяя т-ру термостата (тем самым изменяя *d* жидкости), добиваются безразличного равновесия образца, погруженного в жидкость (отсутствие погружения или всплывания). Наблюдение ведется с помощью микроскопа. При безразличном равновесии *d* образца равна *d* жидкости, которая определяется по т-ре термостата. Для этого методом гидростатич. взвешивания (взвешивание в воде и в исследуемой жидкости ампулы с дробью) определяется *d* и температурный коэфф. *d* при различных т-рах. Для образцов с большой *d* вместо органич. жидкостей применяется водн. р-р формиата-малоната таллия и капилляр заменяется трубкой диам. 2 *мм*. Приведены результаты определения *d* карбидов кремния и бора, алмаза, шпинеля и корунда. Для трех образцов карбида бора весом 30, 280 и 440 γ $d = 2{,}5164 \pm 0{,}0004$ *г/см*^{3}. Н. Ш.

10236. К вопросу об определении удельного веса пикнометрическим методом. Золотухин В. В., Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва, 1954, № 8, 349—350

Доказывается, что при определении уд. веса минералов пикнометрич. методом нет необходимости в предварительном определении констант пикнометра. В. Ш.

10237. Модель электромагнитного насоса. Мольк (A model of the electromagnetic pump. Moljk A.), Amer. J. Phys., 1955, **23**, № 1, 67 (англ.)

Описан прибор для демонстрации действия магнитного поля на проводник, через который проходит электрич. ток. Проводником является столб ртути. Этот же прибор может быть использован для демонстрации принципа действия ртутного электромагнитного насоса. Ю. Т.

10238. Современные методы течеискания. Левина Л. Е., Успехи физ. наук, 1955, **55**, № 1, 101—110

Обзор работ в области современных методов течеискания. Библ. 33 назв. Ю. Т.

10239. О простом лабораторном вакуумметре. Вагнер, Оттендорфер (Über ein einfaches Vakummeßgerät für das Laboratorium. Wagner G., Ottendorfer L.), Österr. Chem.-Ztg, 1955, **56**, № 5-6, 77—78 (нем.)

Электрич. вакуумметр с горячей нитью (типа Пирани), собранный из общедоступных деталей. Рекомендуется для самостоятельного изготовления. Диапазон измерений — 10^{-3} — 1 *мм* рт. ст. В качестве основной детали (колбы с нитью) использована осветительная лампа 220 *в*, 7 *вт*. В. Б.

10240. Улучшенная конструкция игольчатого крана из нержавеющей стали. Гласгоу, Росс (Improved stainless steel needle valve. Glasgow A. R., Jr, Ross G. S., Sr.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 12, 2003—2004 (англ.)

Задир штока игольчатого крана предотвращается изготовлением его из закаливающейся нержавеющей стали марки 440-С, с закалкой до 58—60 ед. твердости по Роквеллу; седло клапана изготовляется из мягкой нержавеющей стали типа 18—8. Уплотнение штока выполнено из тефлоновых прокладок. Новый тип крана стоек в эксплуатации. Приведен чертеж крана. И. Р.

10241. Добавление твердых веществ в эвакуированную систему. Карабинос (Addition of solids to a sealed system. Karabinos J. V.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 11, 571 (англ.)

Описан прибор, позволяющий вводить расплавленное твердое в-во в эвакуированную систему. Прибор состоит из стеклянной трехгорлой колбы и электронагревателя. Дно колбы имеет выпускную трубку,

присоединяемую к эвакуированной системе. Выпуск расплавленного в-ва регулируется стержнем, вставленным в среднюю горловину и притертым к выпускному отверстию. Две других горловины предназначены для термометра и для загрузки прибора. Н. М.

10242. **Стеклянные шариковые клапаны. Мак-Катчен** (Glass ball valves. McCutchen G. W.), Rev. Scient. Instrum., 1954, 25, № 12, 1220—1221 (англ.)

Описаны конструкция и способ изготовления стеклянных шарикового и поплавкового клапанов для работ со ртутью. Последний особенно рекомендуется для работы с манометром Мак-Леода. Н. П.

10243. **Новый жидкостный манометр. Никкель** (Ein neuer Flüssigkeitsdruckmesser. Nickel E.), Chem. Labor. und Betrieb, 1954, 5, № 11, 585—586 (нем.)

Кратко описан ртутный чашечный манометр фирмы Elster Co. A. G. Mainz, в котором автоматически вводится поправка на капиллярное поднятие жидкости в трубке. В. Б.

10244. **Прибор для микроопределения веществ, увлекаемых водяным паром. Сезер** (Appareil pour le microdosage des substances entrainables par la vapeur d'eau. Cesaire Olivier Georges), Ann. biol. clin., 1953, 11, № 3-4, 236—239 (франц.)

Прибор состоит из круглодонной колбы (К) емк. 500—700 *мл*, соединенной шлифом с воздушным шариковым холодильником, к нижнему краю которого, входящему в колбу, припаяна ампула (А) с удлиненной, доходящей почти до дна горловиной. Шариковый холодильник соединен с расположенным вертикально холодильником Либиха, форштосс которого опущен в колбу с 5 *мл* р-ра H_2SO_4 (200 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 разбавляют до 1 *л* водн. р-ром KJO_3 (5 *г/л*). В приемник добавляют воду, чтобы конец форштосса был погружен в жидкость. В колбе К находится вода. Известный объем испытуемого р-ра вводят в А; прибавляют 1 *мл* р-ра NaOH, быстро надевают колбу на шлиф, доводят воду в К до кипения. Отгонку ведут ~ 10 мин. Оставшуюся несвязанной к-ту в приемнике определяют иодометрически, добавляя 2 *мл* 10%-ного р-ра KJ и титруя выделившийся J_2 0,01 н. $Na_2S_2O_3$. При 0,1—1 *мг* NH_3 относительная погрешность ⩽2,5%. Н. Л.

10245. **Микрогазогенератор. Бейкер, Стауффер** (A micro gas generator. Baker Louis C. W., Stouffer John E.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 11, 593 (англ.)

Описан простой микрогазогенератор (типа Кипп) для получения H_2S. Прибор состоит из двух стеклянных запаянных с одного конца трубок (диам. 20 и 14 *мм*), вставленных одна в другую через резиновую пробку. В дне внутренней трубки имеется отверстие диам. 3—4 *мм*. В эту трубку помещают стеклянный вкладыш с плоской головкой, на которую кладут 3—4 куска FeS (диам. ~4 *мм*) и закрывают резиновой пробкой с отводной трубкой. Полость между наружной и внешней трубками заполняется HCl. Н. М.

10246. **Аппарат для получения большого количества сероводорода. Фридрикс** (Apparat zur Entwicklung größerer Mengen Schwefelwasserstoff. Friedrichs Fritz), Chemiker-Ztg, 1955, 79, № 10, 341 (нем.)

Сероводород получается в цилиндре, дно которого покрыто слоем осколков стекла толщиной 5 *см*, а весь цилиндр заполнен FeS, орошаемым из распределителя к-той, поступающей из бутыли с нижним тубусом. Образующийся в цилиндре газ поступает к потребителю, а избыток отводится в газометр, состоящий из двух бутылей. Последний является также регулятором давления, что позволяет получать сравнительно постоянный поток газа. Прибор снабжен устройством, прекращающим доступ к-ты в цилиндр при большом избытке полученного газа. Принцип работы этого устройства не описан. А. С.

10247. **Электрический отражательный кипятильник по Клайну.**—(Der elektrische Spiegelkocher nach Klein.—), Chemiker-Ztg., 1955, 79, № 13, 436 (нем.)

Описан новый электрич. нагревательный прибор, в котором нагревание сосуда подобно нагреванию на открытом газовом пламени. Прибор состоит из нагревательной спирали, защищенной плоским диском, на который ставится сосуд. Спираль с диском помещены в металлич. сосуд-отражатель. Таким образом нагрев осуществляется не только за счет теплопроводности при непосредственном соприкосновении дна сосуда с диском, но и отраженным тепловым потоком. Мощность нагревателя 1000 *вт*. Переключением секций спирали можно получить $^1/_4$, $^1/_2$ или полную мощность. Время разогрева 30 сек., максим. т-ра 500°. А. С.

10248. **К методике горячего экстрагирования. Мерзликина Т. И.**, Биохимия, 1955, 20, № 1, 47—49

Описана видоизмененная конструкция аппарата Соксләта для извлечения малорастворимых продуктов (жиров, смол, каучука, гуттаперчи и пр.). Основной частью прибора является колба-экстрактор, состоящая из двух сосудов — собственно экстрактора (Э), помещенного внутри наружной колбы-приемника (К), нагреваемой во время работы. Э снабжен сифоном, переливающим жидкость из Э в К и обеспечивающим вместе с обратным холодильником непрерывность извлечения. Преимущество предлагаемого прибора перед сокслетовским заключается в том, что экстракция в-ва в нем производится кипящим р-рителем, что значительно ускоряет и улучшает ее эффект. Произведенные эксперименты по извлечению гутты и смолы из листьев дерева показывают, что колба-экстрактор дает лучшее извлечение, чем аппарат Сокслета и симплексные колбы. Схема и размеры прибора указаны на приложенных рисунках. Н. В.

10249. **Оптический указатель уровня для жидкого воздуха. Гик** (An optical dip-stick for liquid air. Geake J. E.), J. Scient. Instrum., 1954, 31, № 7, 260—261 (англ.)

Предложен оригинальный оптич. указатель уровня жидкого воздуха в металлич. контейнерах. Принцип действия прибора основан на явлении полного внутреннего отражения на границах раздела: «перспекс» (органич. стекло) — воздух (газ); перспекс — воздух (жидк.).Прибор представляет собой эбонитовую трубку, в которую вставлен стержень из перспекса с нижним концом, изготовленным в виде призмы под углом 45°. Верхний конец стержня раздвоен по диаметру и разделен металлич. пластинкой на части А и В. Луч света от осветителя входит в А, проходит вдоль стержня, дважды испытывает полное внутреннее отражение на поверхности призмы (если призма граничит с газовой фазой) и выходит через В к наблюдателю. При погружении прибора в жидкий воздух В темнеет, так как в этом случае крит. угол 45° и свет не попадает в В. А. К.

10250. **Новые лабораторные центрифуги. Шнейдер** (Neue Laboratoriumszentrifugen. Schneider K.), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 8, 158 (нем.)

Приведено краткое описание, технич. характеристики и область применения лабораторных центрифуг типа «Iunior», выпускаемых фирмой I. E. Gerber und Co. А. С.

10251. **Герметичные пришлифованные стеклянные соединения аппаратуры для работы с едкими веществами. Куин, Гринли** (Ground-glass joints leakproof to corrosive chemicals. Quin Louis D., Greenlee Robert B.), J. Chem. Educ., 1954, 31, № 10, 518 (англ.)

Для герметизации соединений аппаратуры при работе с едкими в-вами рекомендуется вместо изоляции из тефлона применять плавленый саран. Пленка полимера обеспечивает герметичность и надежную работу аппаратуры в течение 240 час. и более с такими едкими в-вами, как хлорсульфоновая к-та, хлористый сульфурил, хлористый тионил, треххлористый фосфор, трехбромистый фосфор и другие органофосфорные галоидные соединения. Описана техника нанесения и удаления пленки полимера. Н. М.

10252. Простое пневматическое устройство для дистанционного поворота кранов. Чмутов К. В., Завод. лаборатория, 1953, № 3, 365—366

Устройство предназначено для управления лабор. кранами, расположенными в труднодоступных местах. Оно состоит из кубика *1*, склеенного из воздухонепроницаемой ткани, с жесткими гранями *2* и спец. внутренним картонным каркасом. Нижняя грань укреплена на пробке крана *3*. Верхняя грань фиксирована направляющей проволокой *4*, вследствие чего эта грань может перемещаться в вертикальном направлении, не изменяя своего положения в горизонтальной плоскости. При частичной эвакуации воздуха из кубика внутренний каркас деформируется, вследствие чего нижняя грань и пробка крана поворачиваются на 90°. При поступлении воздуха в кубик пробка крана принимает прежнее положение. Для кубика с ребром 40 *мм* при разности между внутренним и наружным давлением 0,1 *ат* крутящий момент составляет в среднем 2 *кГсм*. В. Ж.

10253 П. Кран с ртутным затвором. Гариссон, Холл (Mercury sealed valve. Harrison Robert D., Hall Harry G.) [Tide Water Associated Oil Co.]. Пат. США 2642891, 23.06.53

Конструкция стеклянного крана предназначена для выключения потока жидкости с помощью ртутного затвора при перепаде давления, превышающем установленный максимум. Н. К.

См. также: Спектроскопия 10068, 10069. Масспектроскопия 10072. Вязкость 9244. Ультразвук в жидкостях 9251, 9253. Растворимость 9328. Сжимаемость газов 9270. Анализ газов 9263. Хроматография 9523, 9525, 10005. Кулонметрия 10052

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

10254. Значение химической технологии в химической промышленности. Хартли (The place of chemical engineering in modern industry. Hartley Harold), School Sci. Rev., 1954, 35, № 126, 199—202 (англ.)

10255. Технический прогресс и экономические вопросы радиографии с применением γ-излучения. Карльстрём (Progrès techniques et aspects économiques de la radiographie par les rayons gamma. Carlström C. G.), Fonderie, 1954, № 97, 3791—3802 (франц.)

Обзор. Библ. 14 назв. Б. Г.

10256. Изотопы и их использование в технике. Пупке (Die Isotope und ihre Verwendung in der Technik. Pupke H.), Wiss. und Fortschr., 1955, Atom-Sonderheft, 20—25 (нем.)

10257. Основная химическая промышленность Франции. Производства, в которых соль используется в качестве сырья. Карбонат натрия, каустическая сода, сульфат натрия и хлористоводородная кислота. Герен (La grande industrie chimique en France. Les industries utilisant le sel comme matière première. Carbonate de sodium, soude, sulfate de sodium, acide chlorhydrique. Guérin Henri), La nature, 1954, 3226, 41—46; № 3228, 151—155 (франц.)

Дано описание аммиачного метода получения Na_2CO_3 и схема заводской установки. Приведены технич. усовершенствования процесса и статистич. данные относительно потребления Na_2CO_3 в различных отраслях пром-сти. Описаны методы получения NaOH из Na_2CO_3, а также Na_2SO_4 и HCl. Ю. М.

10258 К. Химическая технология. Каусон, Ричардсон (Chemical engineering, V. 1, Cowson J. M., Richardson J. F., Pergamon Press, 1954, 376 p., ill., 38 s. 6 d.) (англ.)

10259 К. Техническая химия. Хуперт, Вальтер (Chemia techniczna. Hupert Leszek, Walter Kazimierz. Warszawa, Państw. Wydawn. Techniczne, 1955, 471 str, ill., 26 zł. (польск.)

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

10260. Сера и серная кислота. Шиллер (Schwefel und Schwefelsäure. Schiller Kurt), Wiss. und Fortschr., 1955, 5, № 7, 188—190 (нем.)

Обзор свойств и методов получения S, H_2SO_4 и некоторых их производных. Применение последних в пром-сти, с. х. и в военном деле. Д. К.

10261. Производство серной кислоты и извести в Окипе. —(How sulphuric acid and lime are made at O'okiep.—), Mining World, 1955, 17, № 6, 56 (англ.)

H_2SO_4, необходимую для выщелачивания CuO из медных руд, получают камерным способом ввиду недостатка воды и дороговизны энергии. Суточная производительность 40 *т* к-ты с уд. в. 1,72. Сырьем служит местный пирротин. Огарок, содержащий 1% Cu, перерабатывают на Cu. Непрерывный обжиг известняка проводят в вертикальной печи, применяя крупный уголь и просеянный известняк. Производительность печи 250 *т* гашеной извести (86—90% $Ca(OH)_2$), применяемой для флотации. Л. Х.

10262. Получение двуокиси серы из сернистого железа в псевдоожиженном слое.—(A fluidized process for the production of sulphur dioxide from iron sulphide.—), Industr. Chemist, 1954, 30, № 356 424—426 (англ.)

Описана установка для получения SO_2 из магнитного колчедана (пирротина) в псевдоожиженном слое производительностью 75 *т* колчедана в сутки. Проведение

процесса в слое позволяет иметь избыток воздуха против теоретич. его кол-ва, что дает возможность получать газ с высоким (до 13%) содержанием SO_2, которое не достигается при обычных способах получения SO_2 из магнитного колчедана. Его окисление протекает на 99% при 870—900° в реакторе (диам. 5,3 *м*, высота слоя 1,7 *м*), в который подается пульпа колчедана, содержащая 25% воды и воздух (последний со скоростью 0,3 *м/сек*). Выделяющееся при окислении тепло отводится водой, дополнительно подаваемой в реактор. Теплопередача в псевдоожиженном слое улучшается; колебания т-ры не превышают 12°. Огарок, непрерывно отводимый из реактора, содержит до 61% железа. Приведена схема установки, описан контроль процесса и высказаны технико-экономич. соображения по применению способа. Н. К.

10263 П. Процесс извлечения серы. Эванс (Sulphur recovery process. Evans Eric B.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 705397, 10. 03. 54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 179 (англ.)]

Мелкоизмельченная отработанная окись железа (от очистки коксового газа) обрабатывается при т-ре 120—175°, лучше при 150°, в псевдоожиженном состоянии перегретым паром. При этом образуются: нижняя бедная серой фаза, отводимая для рециркуляции в целях получения S из H_2S, и верхняя богатая серой фаза (~80% S), из которой получают S, напр. непрерывной перегонкой с паром, экстракцией или охлаждением холодной водой ниже т-ры плавления S и отделением частиц S отмучиванием или обработкой в псевдоожиженном состоянии. Г. Р.

10264 П. Способ получения серы из газов, содержащих сероводород. Линдер (Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen. Linder Willy) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ГФР 878343, 1. 06. 53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9833 (нем.)]

Описан способ получения S из H_2S-содержащих газов, особенно из газов с малой конц-ией H_2S и нежелательными примесями (напр., соединениями N). S получают путем окисления H_2S при ограниченном доступе O_2 (воздуха) и т-ре 1000—1300°. Исходные газы и воздух раздельно друг от друга предварительно нагревают в теплообменнике (ТО) за счет тепла части газов, выходящих из зоны р-ции. Другую часть этих газов охлаждают в паровом котле или холодильнике. Смесь газов, выходящих из ТО и холодильника, должна иметь т-ру больше т-ры плавления S. Такую смесь охлаждают в конденсаторе до образования жидкой S. Возможно применение катализаторов: Cr_2O_3 — в зоне высоких т-р, и боксита — в зоне с меньшей т-рой. Местные перегревы в ТО предотвращают путем добавления к газу-теплоносителю уже охлажденных газов. Дроссельные устройства для регулирования кол-в газовых потоков, направляемых в ТО и в холодильник, расположены за последними. Для регулирования подачи газов в ТО после ТО и холодильника установлены дроссельные заслонки. Н. С.

10265 П. Способ каталитического окисления газообразных сульфидов в серу и (или) в двуокись серы. Спиллейн (Sätt att katalytisk oxidera gasformiga sulfider till svavel och/eller svaveldioxid. Spillane P. X.) [K. Williams]. Швед. пат. 144384, 9.03.54

Способ каталитич. окисления газообразных сульфидов, напр., H_2S, CS_2, COS, меркаптанов и тиофена в S и (или) SO_2 отличается тем, что газовую смесь, содержащую один или несколько перечисленных сульфидов и один или несколько газов: O_2, CO и CO_2, пропускают при т-ре >80° над катализатором, состоящим из сульфида или сульфита щел. металла и комплексных сульфидов Fe; катализатор получают пропусканием газообразных сульфидов над смесью карбоната щел. металла и каталитич., активного Fe при 80—400°. К. Г.

10266 П. Способ двухступенчатой очистки и охлаждения печных газов, содержащих сернистый ангидрид. Цирен (Fremgangsmåte ved to trins vasking og kjøling av svoveldioksydholdige røste- og forbrenningsgasser. Zieren Alfons). Норв. пат. 84121, 23.08.54

Предложен способ двухступенчатой очистки и охлаждения печных газов, содержащих SO_2, смешением их с циркулирующей разб. H_2SO_4. Последняя может быть охлаждена испарением, напр. в вакууме, или же продувкой воздухом с одновременным испарением воды из к-ты. Кроме того, возможно обойтись без охлаждения разб. к-ты или же охлаждать лишь только небольшую часть ее и присоединять к остальной части циркулирующей к-ты. В 1-й ступени в башне, орошаемой разб. H_2SO_4, газы охлаждают и очищают от As_2O_3. Часть горячей H_2SO_4 из 1-й ступени вводят в выпарной аппарат типа вакуум-кристаллизатора, в котором испаряют воду без дополнительного подвода тепла, или же впускают эту к-ту во вращающийся барабанный кристаллизатор с продувкой воздухом, где она охлаждается до т-ры на 2—4° выше окружающей. Кроме этого, охлаждение части циркулирующей к-ты может производиться в башне с насадкой (или без нее), продувкой холодным воздухом. Преимущество описанного способа состоит в том, что т-ру разб. H_2SO_4, охлаждающей печные газы, можно поддерживать высокой и этим предупредить выпадение As_2O_3 из циркулирующей жидкости. Удаляют As_2O_3 во 2-й ступени очистки при охлаждении к-ты. Для уменьшения потерь SO_2, для охлаждения отбирают возможно меньшую часть циркулирующей к-ты. К. Г.

10267 П. Способ промывания и охлаждения печных газов, содержащих сернистый ангидрид. Цирен (Fremgangsmåte for vasking og kjøling av svoveldioksydholdige røste- og forbrenningsgasser. Zieren Alfons). Норв. пат. 84120, 23.08.54

Предложен способ промывки и охлаждения печных газов, содержащих SO_2, в две или более ступени с помощью циркулирующей разб. H_2SO_4. Способ отличается тем, что в первой ступени к-ту охлаждают испарением из нее воды при поддержании постоянной т-ры к-ты. Кроме того, в промывной H_2SO_4 1-й ступени поддерживают наивысшую возможную конц-ию H_2SO_4 для того, чтобы не происходило выпадения As_2O_3 из р-ра. В случае избытка As_2O_3 он выпадает в виде шлама, не образуя корок. Охлаждение газов от 400° до 150—50° регулируют конц-ией к-ты, добавляя к к ней воду. К. Г.

10268 П. Способ извлечения серы из газов с помощью формованной газоочистной массы. Зексауэр, Бер (Sätt att avlägsna svavel ur gaser med hjälp av formad gasreningsmassa. Sexauer W., Bär O.) [Gastechnik G. m. b. H.]. Швед. пат. 148761, 8.02.55

Способ выделения S из газов, содержащих H_2S, пропусканием газов через две и более последовательно соединенные колонны, заполненные формованной, содержащей $Fe(OH)_3$ газоочистной массой, которую периодически или непрерывно выводят из нижней части колонн, отличается тем, что для предупреждения окисления массы в колоннах из них выводят ту часть ее, в которой образовалось наибольшее кол-во сульфида. Извлеченную газоочистную массу регенерируют вне колонн и затем направляют обратно в колонны. К. Г.

10269 П. Очистка и разделение газовых смесей. Рандлетт (Purification and separation of gase-

ous mixtures. Randlett Herbert E.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 505027, 10.08.54

Газ для очистки от H_2S и аналогичных кислых примесей промывается р-ром щел. абсорбента, причем вверх скруббера подается полностью регенерированный р-р, а в середину—частично регенерированный; при регенерации р-ра с кислыми газами удаляется некоторое кол-во воды в виде пара; водяной пар конденсируют и часть конденсата возвращают в регенератор для поддержания постоянной конц-ии щелочи в р-ре. Предлагаются также видоизменения этого способа, заключающиеся в том, что часть конденсата добавляют к р-ру, находящемуся в нижней зоне регенератора для очистки от кислых газов, содержащихся в конденсате; для поглощения кислых газов применяют водн. р-р фосфата калия. Кроме того, частичную конденсацию водяного пара проводят в основном при т-ре потока паров, выходящих из регенератора. Г. Р.

СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

10270. К вопросу получения соды на базе мирабилита и барита грузинских месторождений. Куперман Г. М., Гварамадзе Д. Х., Джикия С. И., Заркуа Н. П., Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1953, **11**, 117—125 (резюме груз.)

Изучена равновесная система $BaCO_3 + Na_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + Na_2CO_3$ при т-рах от 23 до 60° при различных весовых соотношениях реагирующих в-в. К сухому тонкоизмельченному $BaCO_3$ добавляли р-р Na_2SO_4 и перемешивали при постоянной т-ре или же безводн. Na_2SO_4 перемешивали с водн. суспензией $BaCO_3$. В фильтрате (вместе с промывными водами) определяли содержание Na_2CO_3. Установлено, что максим. выход Na_2CO_3 в виде его 5—6%-ного р-ра (практич. равновесие) достигает 79,5% от теории при 6-часовом перемешивании, при оптимальной т-ре 33° и оптимальном соотношении $Na_2SO_4 : BaCO_3 = 5,0 : 11,0$. Выход Na_2CO_3 при 33° и 7-часовом перемешивании достигает 88,97%. Присутствие примесей $NaOH$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$ практически не влияет на выход Na_2CO_3. З. Л.

10271. Получение едкого натра и бариевых белил на базе местного сырья. Куперман Г. М., Джикия С. И., Заркуа Н. П., Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1953, **11**, 127—142 (резюме груз.)

Изучена возможность получения каустич. соды и осажденного барита на базе местного сырья Грузии — мирабилита и барита. Произведен подбор возможных вариантов производственного процесса. Наиболее целесообразный процесс состоит в переводе BaS в $Ba(OH)_2$ каустификацией при помощи CuO и дальнейшим взаимодействием $Ba(OH)_2$ с Na_2SO_4. Процесс протекает по р-циям: $[Ba(OH)_2 \cdot Ba(SH)_2] + 2CuO \rightarrow 2Ba(OH)_2 + 2CuS$; $Ba(OH)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow 2NaOH + BaSO_4$. Изучены условия перевода BaS в р-р в зависимости от т-ры (30—90°) и конц-ии р-ра (от 2,5 до 17,5%). Наиболее целесообразной в производственных условиях конц-ией р-ра BaS является р-р, содержащий $[Ba(OH)_2 \cdot Ba(SH)_2]$ от 14 до 16% при т-ре $\geqslant 50°$. Достаточен 10%-ный избыток CuO с размерами частиц 0,5—1 *мм*. Процесс каустификации заканчивается в течение 30 мин. при 90°. Целесообразнее проводить процесс каустификации Na_2SO_4 таким образом, чтобы $Ba(OH)_2$ возможно было использовать в виде р-ра, а Na_2SO_4 в виде безводн. соли, причем выход NaOH достигает 87,10% и получается продукт в виде 10%-ного р-ра. Изучены условия регенерации CuO, использованной в процессе каустификации р-ра BaS. Растворимость окиси меди в р-рах $Ba(OH)_2$ и $Ba(SH)_2$ столь незначительна, что не оказывает какого-либо влияния на качество продукта. Приведена схема производственного процесса получения NaOH и $BaSO_4$. З. Л.

10272. Способ сжатия смеси газов, способных реагировать между собой, например смесь аммиака и углекислого газа. Ауэрбах (Procédé de compression des mélanges de gaz susceptibles de se combiner tels que le mélange d'ammoniac et d'anhydride carbonique. Auerbach V.), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 4, 397—401 (франц.)

Сжатие газов, которые способны реагировать между собой, сопряжено с некоторыми трудностями. Даются условия сжатия смеси NH_3 и CO_2 в зависимости от т-ры, состава и давления. Исследования проведены в заводском масштабе при произ-ве мочевины из этих газов. Ю. М.

10273. Опыт замены каустической соды сульфидом натрия при химической обработке глинистых растворов. Багбанлы И. Л., Гурвич М. М., Мискарли А. К., Тр. Ин-та химии АН АзССР, 1954, **13**, 114—124 (резюме азерб.)

Описаны результаты опытов по замене NaOH на Na_2S при хим. обработке глинистых р-ров для выщелачивания гуминовых в-в из бурых углей. Установлено, что р-р Na_2S, как и NaOH, способен извлекать гуминовые к-ты, выделять H_2S и корродировать металлич. части аппаратуры. Изучен процесс каустификации технич. сульфида натрия известью, гидратом окиси железа, а также природными охрами. Каустификация $Fe(OH)_3$ дает лучший эффект, чем каустификация охрами и известью. В первом случае получают р-ры с содержанием NaOH и Na_2S в отношении 91,5 к 8,5. Однако потери сульфида доходят до 43%. З. Л.

10274 П. Усовершенствования в производстве каустической соды. Дейвис (Perfectionnements à la production de soude caustique. Davis Walter C.) [The Sharples Corp.]. Франц. пат. 1063544, 04.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 468 (франц.)]

Выходящую из электролизера жидкость выпаривают для получения смеси кристаллов NaCl и Na_2SO_4. Их помещают в виде слоя на перфорированную поверхность и центрифугированием освобождают от маточного р-ра. Полученные кристаллы несколько раз промывают соляным раствором для растворения Na_2SO_4, при этом на перфорированной поверхности остаются только чистые кристаллы NaCl. Ю. М.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

10275. Извлечение калийных солей из морской воды. Ньюман (Extraction of potassium compounds from seawater. Newman A. A.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 367, 398—400 (англ.)

Дан сравнительный обзор различных вариантов двух основных методов извлечения K-солей из морской воды: метода естественного выпаривания и метода хим. осаждения. Хим. извлечение K из морской воды осуществляют с помощью аналитич. реактива — дипикриламина. Дипикриламин регенерируют для повторного использования. Более эффективен новый осадитель — пентанитромонометилдифениламин, дающий 93%-ное извлечение K, в то время как предыдущим реактивом извлекают 76% K. Одновременно из морской воды извлекаются Rb и Cs. Их содержание может достигать 0,8 *г* $RbNO_3$ и 1,2 *г* $CsNO_3$ на 100 *г* KNO_3. Л. Х.

10276. Развитие современного производства перекиси и пербората натрия. Харди (The evolution

of the modern processes for sodium peroxide and perborate. H a r d i e D. W. F.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 367, 385—388 (англ.)

Описано развитие в США и Германии промышленного произ-ва отбеливающих агентов — пербората и перекиси Na. Дана характеристика оборудования и технологии старых способов получения перекиси Na и нового метода 2-стадийного окисления. Приведен химизм и характерные особенности «кислого» и «перекисноводородного» методов получения пербората Na, а также современного дуплекс-процесса с указанием его основных преимуществ. Описан в общих чертах з-д, построенный в США в 1953 г., выпускающий перборат по дуплекс-методу и перекись Na — методом 2-стадийного окисления. Л. Х.

10277. Метасиликат натрия. М а д и н ь е (Le métasilicate de sodium. M a d i n i e r A.), Ind. chim., 1955, **42**, № 453, 108—110 (франц.)

Даны свойства метасиликата Na. Показано, что pH его р-ров и величина поверхностного натяжения очень близки к величинам, полученным для Na_3PO_4. Описаны моющие свойства метасиликата Na и его применение для приготовления моющих порошков, мытья тканей, металлич. (консервные банки, алюминиевые бидоны) и стеклянных поверхностей (бутылки). Ю. М.

10278. Рапная гидроокись магния [О пром. использовании магниевых солей Сиваша]. К о з и н Я. Д., Д а н и л ь ч е н к о П. Т., П о н и з о в с к и й А. М., Вестн. АН СССР, 1954, № 11, 63—64

Окись магния для произ-ва огнеупоров более высокого качества, чем окись магния из уральских магнезитов, может быть получена из соляных озер Крыма обработкой рапы окисью или гидроокисью кальция. Особый интерес представляет рапа Сиваша, конц-ия соли в которой доходит до 10—12%. По способу Крымской лаборатории Гос. ин-та прикладной химии в магниевый рассол, освобожденный от сульфатов, вводят мелко молотую негашеную известь. Полученная окись магния содержит (в %): MgO 96,0, CaO 0,5, полуторных окислов 1,6, SiO_2 1,9. Изготовленные Всес. н.-и. интом из рапной окиси магния огнеупоры были испытаны в мартеновских печах и по прочности, термостойкости, дополнительной усадке при высокой т-ре, пористости значительно превосходили огнеупоры из саткинского магнезита. Побочный продукт (гипс) намечено использовать для мелиорации засоленных почв южных областей Украины и Северного Крыма и в строительном деле. З. Л.

10279. Получение синильной кислоты из метана (Fabrication de l'acide cyanhydrique en partant du méthane. **M. G.**), Rev. prod. chim., 1954, **57**, № 1202, 222—223 (франц.)

Рассмотрено получение HCN (I) по методу Андрусова из жидкого NH_3 (II) и коксового газа (III) над катализатором из платиновой сетки (состав: 90% Pt и 10% Rh). **III** предварительно обогащается CH_4 над никелевым катализатором. Хорошо перемешанная смесь газов, состоящих из воздуха, 12—13% **III**, 11—12% **II** и ~2% H_2, вводится в реактор, который снабжен теплообменником, дающим возможность использовать теплоту р-ции для получения пара. Выходящий газ содержит 8 об. % I. Его освобождают от избытка **II** промыванием р-ром NH_4HSO_4 и направляют в камеру, в которую вводится распыленная H_2O при 5°. Получается 3%-ный р-р I, поступающий в теплообменник, в котором циркулирует водяной пар. При этом получается 100% **I**. Метод дает возможность использовать 70% применяемого CH_4 и 60% применяемого **II**. Неиспользованный **II** может быть регенерирован и опять использован в процессе. Ю. М.

10280 К. Сульфат натрия. Г о р б а н е в А. И., Н и к о л и н а В. Я. М., Госхимиздат, 1954, 234 стр. с илл., 9 р. 50 к.

10281 П. Стабильная перекись водорода и метод ее получения. Г р и н с п а н (Stable aqueous hydrogen peroxide and method of preparing same. G r e e n s p a n F r a n k P.]) [Buffalo Electro-Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2624655, 6.01.53

Для стабилизации водн. р-ра H_2O_2 к нему добавляют 0,005—1 ч. пиридин-карбоксильной к-ты на 1000 ч. р-ра. Д. К.

10282 П. Усовершенствованный растворитель для получения перекиси водорода гидрогенизацией и окислением алкилантрахинонов (Solvants perfectionnés pour la fabrication de l'eau oxygénée par hydrogénation et oxydation des alkylanthraquinones) [Etat Français, Soc. d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Soc. des Produits Peroxydés]. Франц. пат. 1055424, 18.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 958 (франц.)]

В качестве р-рителя применяют эфиры карбоновых к-т алифатич. ряда, содержащие 8—10 атомов C в молекуле, в частности *н*-гептилацетат и этилгепталат. К этим эфирам может быть прибавлено 5—20% спирта, содержащего 6—9 атомов C, в частности *н*-гептиловый или *н*-октиловый. Ю. М.

10283 П. Производство перекиси натрия. Г о в е р н е й л (Sodium peroxide manufacture. G o v e r n a l e L u k e J.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2671010, 2.03.54

Предложен метод получения перекиси Na нанесением пленки расплавленного натрия толщиной ≤ 1 *мм* на внешнюю поверхность носителя — цилиндра. Цилиндр вращается с такой скоростью, чтобы пленка натрия находилась ~15 мин. в потоке направленного на нее воздуха. Образовавшаяся перекись Na снимается скребками. Цилиндр имеет т-ру 450—575°. И. А.

10284 П. Способ удаления загрязнений тяжелых металлов из растворов едкой щелочи, в особенности из растворов едкого натра (Verfahren zum Entfernen von Schwermetallverunreinigungen aus Ätzalkalilösungen insbesondere aus Ätznatronlösungen) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австр. пат. 180066, 10.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 2979 (нем.)]

Для удаления тяжелых металлов из загрязненного ими р-ра щелочи, напр. NaOH с конц-ией 18—22%, в него добавляют MnO_2 или растворимые соли марганца в кол-ве не более 1 *г/л* и окислитель (в данном случае NaOCl). Перемешивают некоторое время при 30—50°. Выпавшее в осадок твердое в-во отделяют от очищ. р-ра. Г. А.

10285 П. Боргидриды щелочных металлов и методы их получения. Ш л е з и н г е р, Б р а у н (Alkali metal borohydrides and methods of preparing the same. S c h l e s i n g e r H e r m a n n I., B r o w n H e r b e r t C.). Канад. пат. 498339, 15.12.53

Предлагается способ получения боргидридов щел. металлов, напр., боргидрида Na взаимодействием нагретого до т-ры р-ции гидрида щел. металла с алкилборатом, или метоксиборгидридом Na, или борным ангидридом, или алкоксиборгидридом щел. металла при т-ре соответственно ~200, 200—275, 300—375 и ≥200° в отсутствие воздуха и влаги. Полученный продукт охлаждают и отделяют боргидрид от других компонентов. Гидрид щел. металла берется в избытке. Оставшиеся продукты р-ции добавляют к исходному сырью. А. С.

10286 П. Метод получения перкарбоната. Мейер-Юэрт (Verfahren zur Herstellung von Percarbonat. Meier-Ewert Heinrich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 902252, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1118 (нем.)]

Предложен метод получения перкарбоната, обычно перкарбоната натрия при pH$\geqslant$11 в реакционной смеси действием H_2O_2 на Na_2CO_3. Среда создается добавлением едкой щелочи. Э. К.

10287 П. Метод очистки рапы. Херш (Method of purifying brine. Hirsch Alfred) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2683649, 13.07.54

Патентуется метод регулирования содержания SO_4^{2-} в рассоле, насыщ. NaCl, при конц-ии $SO_4^{2-}>2$ *г/л.* В рассол добавляют $CaCl_2$, чтобы молярное отношение $Ca : SO_4 > 2,4 : 1$, одновременно поддерживая р-р насыщ. по отношению к NaCl. Перемешивают смесь до установления равновесия и отделяют осаждающийся $CaSO_4$. В. Ш.

10288 П. Обработка соли (Traitement du sel) [Corporacion de Ventas de Salitre y Yodo de Chile]. Франц. пат. 1043831, 4.11.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 2, 321 (франц.)]

К соляному рассолу прибавляют растворимый иодид (KJ) с таким расчетом, чтобы после сочетания рассола с кол-вом соли, нужным для заполнения формы, отлитый кусок соли был иодирован в нужном процентном кол-ве ($30\cdot10^{-3}$%). Ю. М.

10289 П. Метод получения окиси магния. Хьюм (Method of obtaining magnesia. Hulme Richard E.) [Diamond Alkali Co.]. Канад. пат. 494051, 30.06.53 (англ.)

Предлагается непрерывный способ получения чистой MgO, состоящий из следующих стадий. 1. Обжиг доломита (или доломитового известняка) при 1430°; при этом в продукте должно оставаться $\leqslant$0,25% CO_2. 2. Тонкое измельчение продукта обжига. 3. Непрерывное взаимодействие в течение 5 час. помола продукта обжига с 10—15 %-ным р-ром NH_4Cl, свободным от NH_3 и CO_2. Р-р берется в кол-ве, недостаточном для гидратации MgO, и имеет т-ру около 27°. Во время р-ции т-ра его не должна превышать 70°. 4. Непрерывное извлечение частично гидратированной пульпы. 5. Взаимодействие пульпы с другой порцией р-ра NH_4Cl, аналогичной конц-ии и чистоты при 70—100° до тех пор, пока весь Ca не перейдет в $CaCl_2$. 6. Извлечение MgO (не содержащей Ca) из этого р-ра, промывка и прокаливание ее. 7. Получение чистого р-ра NH_4Cl отгонкой из него NH_3 и CO_2. А. С.

10290 П. Способ получения легко фильтрующейся окиси магния и двойной соли аммония — магния. Кейтель (Process for the production of easily filterable magnesia and ammonium — magnesium double salt. Keitel Hellmuth) [Wintershall A.-G.]. Англ. пат. 693108, 24.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 7, 4188 (англ.)]

Предложен способ получения легко фильтрующейся $Mg(OH)_2$ и двойного Mg-NH_4-сульфата. Для этого NH_3 (газ) вводят в водн. р-р $MgSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ (15%) при 60—80° для осаждения $Mg(OH)_2$. Из р-ра $MgSO_4$ выделяется свыше 66% Mg в виде $Mg(OH)_2$. Остающийся в р-ре Mg выделяется в виде двойного Mg-NH_4-сульфата. Н. А.

10291 П. Способ, препятствующий агломерированию порошкообразных бромистых соединений калия, и новые производные, получаемые при его применении. Витала, Роджерс (Procédé pour empêcher l'agglomération de bromure de potassium pulvérulent et nouveaux produits obtenus par sa mise en oeuvre. Wiitala Edwin, Rogers William J.) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1073276, 21.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1197 (франц.)]

Для предупреждения агломерации к KBr примешивают небольшое кол-во соединений B: B_2O_3 и HBO_2 или H_3BO_3. З. М.

10292 П. Процесс производства состава из карбоната кальция. Мак-Хан (Process of preparing calcium carbonate composition. McHan Brack B.) [Calcium Carbonate Co.]. Пат. США 2668749, 9.02.54

Предложен метод получения порошкообразного известняка, согласно которому при быстром измельчении) в непрерывнодействующем измельчителе с воздушным сепаратором) сухого известняка (I) с в-вом (0,25—3% от веса известняка), содержащим олеиновый радикал, через 3 мин. получают не слеживающийся при хранении порошок I с диаметром частиц 1—100 μ. И. А.

10293 П. Получение трехфтористого бора. Суайнхарт, Бертон (Manufacture of BF_3. Swinehart Carl F., Burton Frederick J., Jr) [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2697027

Описан непрерывный способ получения безводн. BF_3 взаимодействием к-т или окислов B с HF в присутствии H_2SO_4. При этом выходящие из реакционной зоны пары непрерывно движутся противотоком к поступающей H_2SO_4. Выходящая из реакционной зоны жидкость также движется противотоком к поступающему HF и после обезвоживания возвращается в производственный цикл. Приведена технологич. схема процесса. Н. С.

10294 П. Способ получения глинозема из глиноземистых материалов спеканием. Гёре, Мейер (Verfahren zur Herstellung von Tonerde aus tonerdehaltigem Gut durch Aufschluß mittels Saugzugsinterung. Göhre Kurt, Meyer Kurt). Пат. ГФР 908493, 5.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2046 (нем.)]

Глинозем извлекается из бокситов спеканием предварительно увлажненного содой и смешанного с горючим в-вом глиноземного сырья с последующим выщелачиванием спека. Горючее в-во добавляется после образования спека с содой. С. Т.

10295 П. Способы извлечения глинозема из глиноземсодержащих руд. Джеймс (Process for extracting alumina values from alumina bearing ores. James Wm. A.) [Aluminium Lab., Ltd]. Англ. пат. 700216, 25.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6662—6663 (англ.)]

Полученный из ямайских бокситов с помощью процесса Байера алюминат Na фильтруется значительно быстрее без охлаждения, так как по структуре он представляет собой красный ил, измельченный в тончайший порошок, забивающий поры фильтра. У. А.

10296 П. Способ получения растворов алюмината натрия с низким содержанием SiO_2 из шлаков, содержащих алюминат Ca. Дитрих (Verfahren zur Gewinnung von kieselsäurearmen Natriumaluminatlösungen aus calciumaluminathaltigen Schlakken. Diettrich Otto) [Klöckner-Humbold-Deutz A.-G.]. Пат. ГФР 904526, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6564 (нем.)]

Способ заключается в применении в качестве р-рителей $NaHCO_3$ и Na_2CO_3, причем предлагается производить обработку ими шлаков последовательно. Получаемые при вторичном выщелачивании (р-ром Na_2CO_3) р-ры алюмината Na, обогащенные SiO_2, могут быть использованы при первичной обработке и служить для смешения со свежими порциями шлака. А. П.

10297 П. Способ производства фтористого алюминия. Хейзер, Фрэри (Process for producing aluminum fluoride. Heiser Harold W.,

Frary Francis C.) [Aluminum Co. of America]. Канад. пат. 494180, 7.07.53

Патентуется циклич. способ произ-ва AlF_3, состоящий в том, что в начале получают HBF_4 взаимодействием CaF_2 с водн. р-ром минер. к-ты и H_3BO_3; затем в р-р HBF_4 вводят соединение $Al[Al(OH)_3]$ и соединение NH_4 [NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3] или двойную соль Al и NH_4 в соотношении, обусловливающем выпадение из р-ра двойной соли $AlNH_4F_4$. Соль отделяют от образовавшейся H_3BO_3, часть которой возвращают в первую стадию процесса. Двойной фторид смешивают с Al_2O_3 или $Al(OH)_3$ и нагревают смесь до т-ры$\geqslant$350°. При этом образуются NH_3 (газ) и AlF_3. NH_3 возвращают в процесс. А. С.

10298 П. Получение моноокиси титана. Сайберт, Карлтон (Production of titanium monoxide. Sibert Merle E., Carlton Stuart S.) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. США 2681849, 22.06.54

Предлагается способ получения TiO, состоящий в том, что смесь стехиометрич. кол-в тонкоизмельченных Ti_2O_3 и карбида Ti нагревается до т-ры $\geqslant$1400° в инертной атмосфере. Выделяющаяся CO удаляется и остается TiO. Н. А.

10299 П. Приготовление нитрида титана. Джейкобсен (Preparation of titanium nitride. Jacobsen Arthur E.) [National Lead Co.]. Пат. США 2672400, 16.03.54

Предлагается способ получения нитрида Ti, состоящий в том, что в расплавленную смесь восстановленного галогенида Ti и галогенида щел. или щел.-зем. металла вводится NH_3, при этом образуется в тонко раздробленном виде осадок нитрида Ti, который отделяют от солей плава. Н. А.

10300 П. Способ получения ядра основного хлорида титана для затравки. Грейв, Урбанек (Preparation of basic titanium chloride nuclei. Grave William, Urbanek Joseph P.) [Canadiam Titanium Pigments Ltd]. Канад. пат. 506093, 28.09.54

Способ получения соединений титана, используемых при кристаллизации в качестве затравки, заключающийся в выпаривании под вакуумом р-ров солей Ti с одновалентными анионами (напр., ионами галогенов), способных гидролизоваться при нагреве. При этом одновалентный анион удаляется из р-ра в форме летучего соединения (напр , галогеноводорода) до получения р-ра основной соли титана с основностью от 2,5 до 50%. Затем выпаривание прекращают, разбавляют полученный р-р основной соли водой до достижения конц-ии титана в нем ~5—30 *г/л* (в пересчете на TiO_2). Для повышения затравочных свойств, нагревают весь р-р при т-рах от 70° до точки кипения от 5 до 60 мин. При использовании в качестве исходного в-ва хлорида титана, указанный нагрев ведут 10—30 мин. при т-рах ~80—90°. Основной хлорид титана, используемый в качестве затравки, получают путем выпаривания в вакууме р-ров хлорида титана с удалением HCl (газ) в кол-ве, достаточном для образования р-ра основной соли с основностью около 50%. Затем разбавляют р-р водой до достижения конц-ии основного хлорида титана в нем до 20 *г/л* в пересчете на TiO_2 и с последующим нагревом всего р-ра при~85° в течение 15—20 мин. Н. С.

10301 П. Получение роданистого аммония. Рассел (Production of ammonium thiocyanate. Russell Nelson B.) [Lion Oil Co.]. Пат. США 2678871, 18.05.54

Предлагается способ получения NH_4CNS взаимодействием HCN, NH_3 и S в присутствии $(NH_4)_2S$, причем в $(NH_4)_2S$ первоначально должно быть растворено ~20% S. Л. Г.

10302 П. Способ добычи окиси ниобия из коппита и колумбита (Framgangsmåte til separat utvinning av nioboksyd fra koppitt og kolumbitt) [A/S Norsk Bergverk]. Норв. пат. 83984, 19.07.54

Способ получения окиси Nb из коппита (I) и колумбита (II), отличающийся тем, что I разлагают H_2SO_4 при 120—200°, в классификаторе отделяют неразложенные минералы, отфильтровывают выпавший Nb-шлам и, разбавляя фильтрат водой, осаждают Nb_2O_5. Неразложенные минералы, содержащие главным образом II, размалывают, обогащают магнитной или электростатич. сепарацией или на столах, разлагают H_2SO_4 при 280—310° и осаждают Nb_2O_5, разбавляя сернокислый р-р до конц-ии 40—50%. Отработанная 40—50%-ная H_2SO_4 может быть использована для разложения I, причем одновременно с разложением I происходит и концентрирование H_2SO_4. Исходная порода, содержащая I и II, не требует тонкого дробления, так как при уменьшении величины зерна ниже 1—1,5 *мм* скорость разложения I не увеличивается. Кол-во Nb-шлама, полученного при разложении I, зависит от кол-ва H_2SO_4, чем больше взято H_2SO_4, тем меньше оседает шлама и больше Nb_2O_5 выделяется из фильтрата. К. Г.

10303 П. Производство хлора и нитратов металлов. Миллер (Production of chlorine and metal nitrates. Miller Ralph) [The Chemical Foundation, Inc.]. Пат. США 2691569, 12.10.54

Патентуется способ произ-ва хлора и нитратов металлов действием HNO_3 на хлориды металлов сначала в 1-ой реакционной зоне при повышенной т-ре, при этом получают р-р нитрата металла (перерабатываемый далее на твердый продукт) и газовую смесь, содержащую главным образом Cl_2 и NaCl. Далее обрабатывают газовую смесь во 2-ой реакционной зоне HNO_3 и MnO_2 с получением р-ра $Mn(NO_3)_2$ и Cl_2. Последний выводится как из 1-ой, так из 2-ой зоны, а р-р $Mn(NO_3)_2$ подвергается термич. разложению в присутствии воздуха с получением MnO_2 и HNO_3. Последние опять возвращаются в цикл. З. Л.

10304 П. Очистка хлористого водорода. Копш (Purification of hydrogen chloride. Kopsch Ulrich) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 695063, 5.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 7, 4187 (англ.)]

Для очистки HCl от органич. примесей (хлорбензола, CH_2ClCO_2H) вводят сначала Cl_2, затем H_2, воздух или водяные пары, сжигая излишек Cl_2 при помощи H_2 или газовой смеси и получают HCl, годную для травления стали. И. А.

10305 П. Усовершенствование процесса получения соляной кислоты из хлористых соединений (Perfectionnements relatifs aux procédés de préparation de l'acide chlorhydrique à partir de chlorures) [The United Steel Co. Ltd]. Франц. пат. 1072599, 14.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 950 (франц.)]

Хлориды щел. или щел.-зем. металлов в смеси с глиноземистым или силикатным материалом в виде одного или нескольких слоев из тонкоизмельченных частиц, находящихся в псевдоожиженном состоянии, обрабатываются газом, содержащим не выше 40% пара при т-ре между 500 и 800°. Пар разбавляется воздухом, инертным газом или восстановительными продуктами сгорания. В результате процесса получают HCl. Ю. М.

10306 П. Установка для получения соляной кислоты взаимодействием хлора с водородом (Installation pour la préparation de l'acide chlorhydrique par réaction du chlore et de l'hydrogène) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1070017, 15.07.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 100 (франц.)]

Реакционная камера для получения HCl(к-та) представляет собой цилиндр с двойными стенками,

замкнутый с одного конца и окруженный вторым цилиндром также с двойными стенками. Промежутки между двойными стенками служат для прохода охлаждающего состава, в то время как пространство между двумя цилиндрами служит для удаления р-ции продукта. Форсунка, в которой образуется соляная к-та, расположена на дне внутреннего цилиндра. З. М.

10307 П. Способ получения двуокиси хлора. Вагнер (Verfahren zur Herstellung von Chlordioxyd. Wagner Ernst) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roebßler]. Пат. ГДР 7751, 29.07.54

Для непрерывного получения ClO_2 смешивают р-р хлората (I) с к-той в присутствии инертного газа и восстановителя (напр., сульфит-целлюлозного щелока, являющегося одновременно и пенообразователем, способствующим десорбции ClO_2). Отработанный р-р после добавки к-ты возвращают в цикл. Образующиеся соли удаляют кристаллизацией, а маточный р-р упаривают и также возвращают в цикл. Процесс ведут при 95°, степень разложения **I** 100%, выход ClO_2 по **I** 80—83%. Дана схема процесса. Н. С.

10308 П. Процесс производства чистых дигалогенидов. Джордан (Production of pure dihalides. Jordan James Fernando). Пат. США 2670270, 23.02.54

Предложен метод, согласно которому свободные от примесей Fe дигалогениды Ti и Zr (I), получают пропусканием тетрагалогенидов Ti и Zr через колонну, неплотно загруженную кусками металлич. Ti и Zr (содержащими примесь Fe). Металлич. Ti и Zr должны иметь т-ру выше т-ры плавления I и ниже его т-ры кипения. При рециркуляции в колонне расплавленный I освобождается от Fe и стабилизируется последующим охлаждением. И. А.

10309 П. Способ и аппарат для экстрагирования иода из маточных растворов. Дано, Шмитт (Procédé et dispositif d'extraction d'iode à partir d'eaux-mères. Dano J., Schmitt M.). Франц. пат. 1039727, 9.10.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 1, 108 (франц.)]

Иод возгоняют в колонне водяным паром из предварительно подогретых маточных р-ров. Выходящую из колонны смесь паров воды и иода конденсируют в трубчатом холодильнике. Остаточный маточный р-р, после добавления необходимого кол-ва реактивов и подогрева, направляют во вторую колонну, аналогичную первой. Пары конденсируют во втором трубчатом холодильнике. Насыщ. иодом конденсат стекает из холодильников в отстойники, расположенные в нижней части каждого холодильника. А. С.

10310 П. Способ получения хлористого железа из смеси хлоридов железа и никеля. Грехэм, Бейдлер (Process of preparing ferrous chloride from mixed chlorides of iron and nickel. Graham Marion Ernest, Beidler Edward A.) [Republic Steel Corp.]. Пат. США 2677593, 4.05.54

Предлагается способ извлечения $FeCl_2$ свободного от $NiCl_2$ из смесей, содержащих в большом кол-ве $FeCl_2$ и $NiCl_2$. Исходная смесь вводится (в негазообразном состоянии) в зону р-ции вместе с металлич. Fe, взятом в кол-ве, достаточном для связывания всего Cl_2 из $NiCl_2$. В реакционном пространстве поддерживается т-ра на 600° выше т.кип. $FeCl_2$, а давление—ниже давления, обусловленного упругостью паров $FeCl_2$ при данной т-ре. При этом как $FeCl_2$ из исходной смеси, так и вновь образовавшийся $FeCl_2$ испаряются, а Ni остается в виде нелетучего продукта. Получаемый $FeCl_2$ не содержит $NiCl_2$. Н. А.

10311 П. Получение гидроокисей кобальта и никеля (Production of nickel or cobalt hydroxide) [Mond Nickel Co., Ltd]. Англ. пат. 696614, 2.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 18, 4009 (нем.)]

Предлагается способ очистки гидроокисей Co и Ni, осажденных р-ром NaOH из солей при pH>12,5. Очистка производится экстрагированием безводн. органич. р-рителями, напр. спиртом с 1>5 атомами C или его эфиром, фураном или гидрофураном, пираном или гидропираном, или кетоном, содержащим 6 атомов C. Н. А.

См. также: Кислоты 10671. Др. вопр. 10801

УДОБРЕНИЯ

10312. Польские известняки как удобрения. Токарский (Polskie wapienie jako środek nawozowy. Tokarski Julian), Roczn. nauk rolniczych, 1953, **A66**, № 3, 5—29 (польск.; резюме русс., англ.)

Рассматривается местонахождение известковых пород (известняков, доломитов, мергелей) в Польше; приводится хим. характеристика некоторых польских известняков и доломитов; указывается их пригодность в качестве удобрений. A. Chodkowska

10313. Исследования по использованию железных квасцов. III. Проверка производства в полузаводских условиях азотнокалиевых удобрений путем обжига и обработки аммиаком железных квасцов. Судзуки, Накагава, Такэда (鉄明礬石利用の研究. 第3報. 鉄明礬石の燒成とアンモニアガス處理による鉄硫安カリ肥料製造法の中間試驗.鈴木篁,中川雅直,竹田榮藏),工業化學雜誌 Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr, Chem. Sec., 1953, 56, № 4, 228—230 (япон.)

Приведены результаты полузаводских испытаний произ-ва азотно-калиевых удобрений из Fe-квасцов, которые подвергались обжигу при сравнительно низкой т-ре (400—600°) в вращающейся печи. Обработка продукта обжига при помощи NH_3 с добавлением некоторого кол-ва H_2O производилась в этой же печи. Обжиг производился под непосредственным воздействием факела горящего топлива (дизельного) с регулировкой т-ры в пределах 40—50°. Обработка с помощью NH_3 производилась в течение 1—2 час. до содержания N в продукте 5—6%. Предыдущее сообщение см. J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1952, 55, 196 (япон). В. М.

10314 П. Радиоактивное удобрение (Fertiliseur radio-actif) [Lab. du Radiogène]. Франц. пат. 1038718, 01.10.53, Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1130 (нем.)]

Для повышения действенности обычных удобрений и стимулирования роста растений предлагается добавлять радиоактивные в-ва в форме RaBr к стимулирующим рост удобрениям, таким как оксибензойная к-та, гексаметилтетрамин, тиомочевина. Э. К.

10315 П. Усовершенствования в процессе химической обработки фосфорной руды, других фосфорсодержащих материалов и продуктов, добываемых из них. Вейнана (Improvements in or relating to the chemical processing of rock phosphate or other phosphatic materials and products derived therefrom. Vijnana. Parishat) Инд. пат. 47941, 15.02.54

Дается описание растворения фосфатов в к-те с получением фосфатов в виде трехзамещенных или кислых кальциевых солей. Ю. М.

10316 П. Метод изготовления смешанного азотно-кальциевого удобрения. Хёлеман, Хенке, Воннеберг (Verfahren zur Herstellung eines Kalksalpetermischdüngers. Hölemann Paul,

Hepke Arno, Wonneberg Bruno) [VEB Stickstoffwerk Piesteritz]. Пат. ГДР 8479, 5.11.54

Патентуется метод изготовления смешанного азотно-кальциевого удобрения, заключающийся в том, что 1 ч. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (полностью обезвоженного) смешивается сухим способом с $\leqslant$1 ч. $CaCN_2$, при этом добавляется от 0,2 до 1 ч. CaO. Е. Ш.

ПЕСТИЦИДЫ

10317. Новые родентициды. Стаськевич (Nowe środki gryzoniobójcze (Rodenticida). Staśkiewicz Grzegorz), Med. weteryn., 1955, **11**, № 2, 103—105 (польск.)

Дан обзор новых средств для борьбы с грызунами. К ним относятся: фторуксуснокислый Na (препарат 1080), α-нафтилтиомочевина, кастрикс (2-хлор-4-диметиламино-6-метилпиримидин) и производные 4-оксикумарина (варфарин и кумахлор). Отмечена наибольшая эффективность при борьбе с крысами варфарина и кумахлора при их незначительной токсичности для домашних животных (за исключением свиней). Библ. 8 назв. С. Я.

10318. Испытание фосфида цинка при различном его содержании в приманках для полевых крыс *Bandicota bengalensis* **G и K. Рао, Сантханараман, Рао** (Tests with different proportions of zinc phosphide poison in the baits used for the field rat — *Bendicota bengalensis* G and K. Rao V. Tirumal, Santhanaraman T., Rao K. R. Mohan), Madras' Agric. J., 1954, **41**, № 8, 255 (англ.)

Показано, что для борьбы с полевыми крысами достаточно 2% содержания фосфида цинка в приманках. Крысы погибают через 10—12 час. Л. Г.

10319. Яд для уничтожения грызунов на основе 4-оксикумарина. Ионеску, Селмичиу, Никулеску, Гостя, Леовяну (Otravă contra rozătoarelor derivînd de la 4-oxicumarină. Ionescu C. N., Selmiciu I., Niculescu V., Gostea T., Leoveanu O.), Studii şi cercetări chim., 1954, **2**, № 3-4, 195—198 (рум.; резюме русс., франц.)

Для борьбы с грызунами рекомендуется 3-α-фенил-β-ацетилэтил-4-оксикумарин (I). 35,2 *г* 4-оксикумарина (II), 35 *г* бензальацетона, 500 *мл* воды и 1 *мл* хинолина кипятят при перемешивании 2 часа, охлаждают и прибавляют 1 *л* воды. Выделившееся в-во перекристаллизовывают. Выход I 45 *г* (67%), т. пл. 161°. Этот метод можно рекомендовать для применения в пром-сти, так как он более экономичен, чем описанный ранее (диоксан заменен водой, а пиперидин — хинолином, производящимся в стране). Аналогично получены 4-ацетиламинофенилметилен-*бис*-(4-оксикумарин): 23,5 *г* **II**, 24,6 *г* *п*-ацетиламинобензальдегида кипятят 1 час в 200 *мл* спирта, выделившиеся кристаллы промывают спиртом, т. пл. 255—257°; нитрофенилметилен-*бис*-(4-оксикумарин): 23,4 *г* **II**, 22,7 *г* *п*-нитробензальдегида кипятят 45 мин. в этаноле, т. пл. 234—236°: *п*-диметиламинофенилметилен-(4-оксикумарин):29,4 *г* *п*-диметиламинобензальдегида кипятят с 23,4 *г* II в 250 *мл* этаноле 30 мин., охлаждают и отфильтровывают. Констант нет. К. Ш.-Ш

10320. О развитии производства средств защиты растений и ядов против вредных организмов. Талвитие (Kasvinsuojeluaineiden ja tuhoeläinmyrkkyjen tuonnin ja tuotannon kehityksestä. Talvitie Yrjö K. K.), Tekn. kemian aikakauslehti, 1954, **11**, № 7, 171—175 (фин.; резюме англ.)

Освещается вопрос о применении ядохимикатов против насекомых, грибных болезней, сорняков, мышей, крыс и кротов в Финляндии. Отмечается появление устойчивости мух против действия ДДТ и ГХЦГ. Большое распространение получили тиофосфаты, вытеснившие никотиновые препараты. Против грибных болезней применяют ртутные препараты, в случае болезни семян бобовых — тетраметилтиурамдисульфид, который не вредит развитию клубеньковых бактерий. Место низкопроцентных медных препаратов заняли высокопроцентные. Микросерные препараты оказались в условиях холодного климата Финляндии малоэффективными. Важнейшими гербицидами являются феноксикислоты. В 1953 году в Финляндии полностью уничтожены сорняки на площади 35 000 *га*. М. Т.

10321. Новые органические соединения фосфора как инсектициды. II. Получение и испытания S-(2-ацетил-2-карбэтокси)- алкил-O,O-диметилдитиофосфатов и производных. Сабо, Гёрёг (Újabb foszfortartalmú szerves vegyületek, mint inszekticidek II. S-(2-acetil-2-karboetoxi)-alkil-O,O-dimetil-ditiofoszforsavak és származékaik ilöállítása és inszekticid hatása, Szabó Károly, Görög Lászlóné), Magyar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 3, 84—89 (венг.; резюме англ.)

С целью изыскания новых инсектицидов получены S-(1-ацетил-1-карбэтокси)-алкил- и замещ. алкил-O,O-диметилдитиофосфаты из алкиленацетоуксусного эфира в присутствии C_5H_5N и гидрохинона как катализатора. Получены следующие $CH_3C(O)C(\text{-}R)COOC_2H_5$ из кетона и ацетоуксусного эфира: (дано R, выход в %, т. кип. °/*мм* рт. ст., уд. вес, n_D) CH_2, 35,120—126°/8 *мм*, 1,096, 1,4620; $HCCH_3$, 37,100—110°/10 *мм*, 0,998, 1,454; $HCCCl_3$, 67,130—140°/7 *мм*, 1,323, 1,4917; CH_3CCH_3, 75,74—80°/7 *мм*, 1,012, 1,4160; HCC_4H_3O, 59,154—160°/7 *мм*, 1,125, 1,5583. $(CH_3O)_2PSSC(RR')CH(COCH_3)COOC_2H_5$ (дано R, R′. выход в %, т. кип. °/*мм*, n_D, *d*): H, H, 70,97°/0,5 *мм*, 1,4978, 1,1167; H, CH_3 100, 80°/0,05 *мм*, 1,4872, 1,1042; CH_3, CH_3 97, 80°/0,05 *мм*, 1,4790, 1,0967; H, CCl_3 69,—, 1,5059, 1,2512; H, C_4H_3O. 73,70—75/0,05 *мм*, 1,5229, 1,1878. Наиболее токсичны для насекомых S-(1-трихлорметил-2-ацетил-2-карбэтокси)-этил- и S-(1-фурил-2-ацетил-2-карбэтокси)-этил-O,O-диметилдитиофосфаты. Все соединения менее токсичны для теплокровных, чем ДДТ. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 46424. К. Ш.-Ш.

10322. Дальнейшее изучение метаболизма октаметилтетрамида пирофосфорной кислоты в насекомых. О'Брайен, Спенсер (Futher studies on the insect metabolism of octamethylpyrophosphoramide. O'Brien R. D., Spencer E. Y.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 1, 56—61 (англ.)

Химическим и биологич. методами установлено, что продукт (I) биологич. превращения и продукт (II) хим. (с $KMnO_4$) окисления шрадана (III) идентичны. Оба в-ва сходно ведут себя при хроматографировании, полностью разлагаются за 15 мин. в 0,01 н. щелочи при 25°. Изучение УФ спектров I и II показало, что оба они дают резкое повышение поглощения в области 240 *мμ* и другой пик при 275 *мμ*. Однако поглощение I отличается от II повышением оптич. плотности между 268 и 274 *мμ* тогда, как II дает очень плавное уменьшение плотности в этой полосе. Разница, повидимому, связана с присутствием в II неизмененного III. Антихолинэстеразная активность I и II также очень близка: полученные значения pJ соответственно равны 6,45 $\pm$ 0,02 и 6,36 $\pm$ 0,14. Окись III (I или II) не способна проникать к месту действия и токсичность проявляется, если она образуется в самой нервной цепочке. Различия в устойчивости насекомых к III могут быть связаны наличием и активностью пирофосфатаз, гидролизующих I. Но пирофосфатазы, гидролизующей неизмененный III

и I, в тараканах не обнаружено. Тем не менее кашица из тараканов и *Oncopeltus fasciatus*, но не из комнатных мух, снижает антихолинэстеразную активность I, что связано с присутствием в кашице в-в, которые фосфорилируются I. Поскольку кашица из чувствительного к III насекомого *Oncopeltus fasciatus* снижает антихолинэстеразную активность I, то этими результатами нельзя объяснить различной устойчивости насекомых к III. Показано также, что превращение III в II не связано с наличием у насекомых «триметиламиноксидазы», так как в испражнениях личинок шелковичных червей, которым вводился холинхлорид, триметиламиноксид не обнаружен. Ткани неповрежденной средней кишки таракана активно превращают III в I с максимумом при pH 7,8. Гомогенаты той же ткани лишь в незначительной степени активируют III, причем степень активации не зависит от величины pH. Фракционирование в 0,25 *M* р-ре сахара с помощью центрифугирования показало, что 50% небольшой активности, свойственной всему гомогенату, остается в р-ре при 10 000 *g*. Осадки при 10 000, 1500 и 700 *g* содержат примерно поровну, остальные 50% активности. Сумма активностей этих четырех фракций не выше активности исходной кашицы, что говорит об отсутствии подавления одних компонентов другими. Приготовление и очистка III см. РЖХим, 1954, 41121. Ю. Ф.

10323. Инсектицидная и фунгицидная активность тиофена и его производных. Иноуэ, Томидзава (チオフェン及びその誘導體の殺虫性と殺菌性，井上雄三，富沢長次郎），防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1953, **18**, № 1, 33—38 (япон.; резюме англ.)

Синтезированы следующие производные тиофена (даются заместитель и т-ра кипения): 2-хлор, 130—133°; 2,5-дихлор, 169—170°; 2,3,5-трихлор, 240—245°; тетрахлор (I), т. пл. 36°; 2-бром, 150°; 2,5-дибром, 210—211°; 2,3,5-трибром (II), 259—260°, т. пл. 29°; тетрабром (III), т. пл. 115—116°; октахлор, т. пл. 215—216°; хлормеркуртиофен (IV), т. пл. 183°; 2,2′-меркурдитиенил (V), т. пл. 198—199°. Хлорированные и бромированные тиофены — слабые инсектициды. Не существует зависимости между кол-вом галоидных атомов в молекуле и токсичностью. IV токсичен против *Musca domestica* в водно-спиртовых р-рах. Для спор фитопатогенных грибов *Piricularia oryzae*, *Ophiobolus graminis* и *Macrosporium bataticola* эффективны I, II, III, IV и V в конц-иях 0,1%. IV токсичен для *P. oryzae* в конц-иях ниже 0,01%. IV и фигон (97%-ный 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон) предупреждают прорастание спор *P. oryzae* в конц-иях ниже 0,005%, причем IV немного эффективнее. Дезинфицирующее действие IV против спор *P. oryzae* на семенах риса равно действию *Usplun*. IV не влияет на всхожесть риса. К. Ш-Ш.

10324. К проблеме гексахлорциклогексана. Фокшэняну (Din problemele hexaclorciclohexanului. Focşăneanu I. J.), Rev. chim., 1955, **6**, № 7, 340—344 (рум.; резюме русс.)

Излагаются попытки повышения выхода γ-изомера, проблемы взаимопревращения изомеров ГХЦГ, удаления характерного запаха, получения чистого γ-изомера и вопросы анализа. К. Б.

10325. Уменьшение активности гексахлорциклогексана в ваннах для обмывания скота. Аллан (Loss of biological efficiency of cattledipping wash containing benzene hexachloride. Allan James), Nature, 1955, **175**, № 4469, 1131—1132 (англ.)

Для освобождения скота от клещей употребляют водн. ванны, содержащие ГХЦГ. Вследствие высокой стоимости эти ванны употребляют в течение 1—2 лет, но их активность быстро падает в течение нескольких месяцев. При этом содержание γ-изомера снижается быстрее, чем других изомеров. Это связано с жизнедеятельностью бактерий, выделяющих водород, который восстанавливает в бензол преимущественно γ-изомер. К. Б.

10326. Некоторые вопросы остаточного опрыскивания в борьбе с малярией. Койн (Some aspects of residual spraying in malaria control. Coyne F. P.), Proc. 41 Annual Meet. New Jersey Mosquito Extermin. Assoc. and 10 Annual Meet. Amer. Mosquito Control Assoc., 1954, March, 96—104 (англ.)

Указывается на значение остаточного опрыскивания мест обитания малярийных комаров инсектицидами в системе мер борьбы с малярией и разбирается ряд вопросов, связанных со специфичностью и устойчивостью действия ДДТ и ГХЦГ. Автор придает существенное значение раздражающему действию инсектицидов на насекомых. ГХЦГ и, в особенности его γ-изомер, менее, чем ДДТ, раздражают насекомого во время контакта и тем самым более надежно способствуют получению насекомым летальной дозы. При обработке поверхностей наиболее эффективны те инсектициды, которые обладают фумигационным действием и осадок которых состоит из более мелких частиц, легче задерживающихся на теле насекомого. При абсорбции инсектицида обработанной поверхностью его контактное действие теряется, а фумигационное может еще продолжаться; в подобном случае ДДТ и дильдрин бывают менее эффективны, чем ГХЦГ и альдрин. Осадки ДДТ на поверхностях, содержащих соединения железа и алюминия, теряют токсичность относительно быстрее, чем ГХЦГ. Е. С.

10327. О системном инсектицидном действии цианамида. Кунц (Über die innertherapeutische insektizide Wirkung des Cyanamids. Kunz H.-D.), Z. Pflanzenkrankh., 1954, **61**, № 10, 481—521 (нем.; резюме англ.)

Изучена системная инсектицидная активность цианамида (I), дициандиамида (II) и цианамида кальция (III) против различных видов тли на растениях *Vicia faba*, *Beta vulgaris*, *Triticum sativum*, *Avena sativa*, *Brassica oleracea*. Растения опрыскивали свежеприготовленными нейтр. р-рами I (т. пл. ∼40°), содержащими 0,0005—0,01% цианамидного азота. Цианамид оказывает инсектицидное действие на *Doralis fabae*, *Myzodes persicae*, *Brachycolus brassicae*, *Oscinis frit*, *Pieris brassiceae*, *Lema cyanella*, но не действует на *Sitona lineata* и *Ceuthorrhynchus napi*. Смертность тли *D. fabae* на *V. faba* возрастает с повышением т-ры и понижением относительной влажности воздуха. I поглощается корнем, проникает в растение и накапливается в нем. Скорость проникновения зависит от т-ры и влажности воздуха. Поглощение I и смертность тли зависят от конц-ии I, но увеличение смертности не пропорционально повышению конц-ии. Аккумулированного в течение 6 час. I достаточно для сохранения токсич. свойств растения в течение 6 дней. Действие II слабее. Действующие конц-ии I зависят от вида растения и от способа введения I в растение (через корни или листья). Токсич. действие на бобовых удерживается 8 дней при максимуме на 5—6 день. Продолжительность действия I больше, чем систокса и гексахлорана. III при обработке почвы на глубине 3—4 *см* ни в лабор., ни в полевых опытах не показал системного действия. В случае внесения его в почву в непосредственной близости к корню растение оказывает токсич. действие на насекомых. Упругость паров цианамида не имеет значения. М. Г.

10328. Акарицидные свойства 2-циклогексил-4, 6-динитрофенил- и пентахлорфенилацетатов. Перингтон, Гертлер (Acaricidal properties of

2-cyclohexyl-4, 6-dinitrophenyl and pentachlorophenyl acetates. Yerington A. P., Gertler S. I.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 2, 215 (англ.)

Пентахлорфенилацетат (I) и 2-циклогексил-4,6-динитрофенилацетат (II) испытаны для борьбы с клещами. Для сравнения взяты арамит (III) и паратион (IV). Испытания проводились на двух видах клещей: *Metatetranychus citri* (McG) и *Tetranychus bimaculatus* (Harvey). На взрослых клещах и яичках *T. bimaculatus* и клещах *M. citri* соответственно они имеют следующие значения LD_{50} (в *мг/л*): для I 225, 1200, 50; II 27, 106, 8,8; III 112, 1100, 26; IV 12,5; 265; 3,8. 1%-ный II не обладает фитоцидными свойствами, I вызывает некоторые повреждения растений (свеклы, ячменя и др.). Л. В.

10329. Применение портативного струйного генератора аэрозолей для уничтожения взрослых комаров. Браун, Моррисон (Studies on portable jet aerosol generators for control of adult mosquitoes. Brown A. W. A., Morrison P. E.), Mosquito News, 1955, 15, № 1, 1—12 (англ.)

10330. Надежная распыливающая и туманообразующая установка и ее применение. Брахман (Über das Schwingfeuer-Nebel- und Sprühgerät und seine Anwendung. Brachmann E. G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 7, 173—174 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Сконструирована установка, при помощи которой можно равномерно распыливать на большой площади высококонцентрированные инсектициды в виде сухого или влажного тумана. Установка может быть приспособлена для индивидуальных условий. Б. Т.

10331. Обитающие в почве вредители.—(The soil pest complex.—), J. Agric. and Food Chem., 1955, 3, № 3, 202—205 (англ.)

Описаны обитающие в почве вредители различных растений и методы борьбы с ними. Основные вредители — нематоды. Приведены виды нематод и виды повреждаемых ими растений. Средства защиты от нематод — фумиганты почвы: метилбромид, метилендибромид и смесь ДД. М. Г.

10332. Полевая оценка инсектицидов для борьбы с яблонной плодожоркой. Гласс (Field evaluation of insecticides against codling moth. Glass E. H.), J. Econ. Entomol., 1954, 47, № 6, 1093—1101 (англ.)

Для борьбы с яблонной плодожоркой испытаны следующие инсектициды: ДДТ, 2-(*n*-*трет*-бутилфенокси)-1-метилэтилам-2′-хлорэтилсульфит (арамит), динитрокаприлкротонат (аратан), 0,0-диметил-0,2-этилмеркаптоэтилтиофосфат (Байер 21/116), никотин, смесь ДДТ (25%) и паратиона (3%), 2-окси-2,2-*бис*-(4-хлорфенил)-этилацетат (хлорбензилат), 0,0-диметил-0,3-хлор-4-нитрофенилтиофосфат (хлортион), 1,1-*бис*-(*n*-хлорфенил)-2-нитропропан (CS-645 A), 1,1-*бис*-(*n*-хлорфенил)-2-нитробутан (CS-674 A), смесь CS-645 A и CS-674 A (CS-708), 1-фенил-1-(*n*-хлорфенил)-2-нитробутан (CS-728), 0,0-диэтил-0-(2-изопропил)-4-метилпиримидил-6-тиофосфат (диазинон), 0-этил-0-*n*-нитрофенилбензолфосфонат (ЭПН), смесь 73% 0,0-диметил-S-1,2-дикарбэтоксиэтилдитиофосфата (малатион) и 5% паратиона, 1-изопропил-3-метилпиразолил-5-диметилкарбамат (изолан), смесь паратиона и его метильного аналога (метацид), 0,0-диметил-0-*n*-нитрофенилтиофосфат, тетра-*н*-пропилдитионпирофосфат, *n*-хлорфениловый эфир *n*-хлорбензолсульфокислоты (овотран, К-6451), фтор-ДДТ, 7-окси-4-метилкумариновый эфир 0,0-диэтилтиофосфорной к-ты (потазан), риания, полихлорированный терпен (стробан), *S*-карбамилметил-0,0-метилдитиофосфат, *S*-меркаптоацетилмочевина-0,0-диметилдитиофосфат, *S*-1,2-дикарбометоксиэтил-0,0-диэтилдитиофосфат, 0,0-диметил-0,2-хлор-4-нитрофенилтиофосфат и 0,0-диметил-*S*-1,2-дикарбэтоксиэтилтиофосфат. Лучшие результаты получены с ДДТ. К. Б.

10333. Остатки пестицидов. Основные принципы количественного определения. Гантер, Блинн (Pesticide residues. Basic principles for quantitative determination. Gunther Francis A., Blinn Roger C.), J. Agric. and Food Chem., 1953, 1, № 4, 325—330 (англ.)

Обзор хим., физ. и биологич. методов определения остатков пестицидов на (в) пищевых в-вах. К. Б.

10334. Разделение *dl*-*цис*- и *dl*-*транс*-хризантемовых кислот (меченой и немеченой) хроматографией на бумаге. Акри, Бейберс (Separation of *dl*-*cis* from *de*-*trans* labeled and unlabeled chrysanthemumic acids on paper. Acree Fred, Jr., Babers Frank H.), Science, 1954, 120, № 3127, 948—949 (англ.)

Описан метод хроматографирования на бумаге смеси *dl*-*цис*- и *dl*-*транс*-хризантемовых к-т, меченных по С. Хроматографировали на полосках ватмановской бумаги № 1 шириной 2 *см*, пропитанной 1%-ным р-ром NH_4Cl. На полоску наносили 20 *мкг* испытуемого образца, содержащего смесь к-т, и истинный образец *dl*-*цис* (т. пл. 115—116°) и *dl*-*транс* к-ты (т. пл. 51—54°). После обработки органич. слоем р-рителя (50 *г* изопропилацетата и 25 *г* 10%-ного водн. NH_4OH), бумагу сушили на воздухе и аммонийные соли локализовали $KMnO_4$ и бензидином. Получены хроматограммы с R_f 0,37 и 0,60, что соответствует *dl*-*транс*- и *dl*-*цис*- к-там (сравнение с контролем). При стоянии полярность р-ра увеличивается, что вызывает увеличение R_f до 0,51 и 0,72 через 2 недели. Во избежание ошибки необходимо хроматографировать параллельно истинный образец. Для всех хроматограмм *dl*-*транс*-к-ты получены зоны с $R_f = 0,0—0,01$ и 0,98. Для всех хроматограмм *dl*-*цис*-к-ты получена зона 0,98. Для определения примесей непроявленную хроматограмму 20 *мкг* образца меченой к-ты разрезали и экстрагировали 70%-ным спиртом с несколькими каплями NH_4OH. Радиометрич. измерение дало (дается в скобках имп./мин): нехроматографированный стандарт (124); 0,0—0,01 (8); 0,18—0,20 (13); 0,4—0,5 (48); 0,6—0,7 (31); 0,98 (10); общий возврат (110). Состав примесей не определен. К. Ш.-Ш.

10335. Определение ДДТ. Гарбе, Криппнер (Nachweis von Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT). Garbe L., Krippner G.), Chem. Technik, 1955, 7, № 7, 424 (нем.)

Для быстрого определения ДДТ применяют следующий метод: берут на кончик шпателя продукт, содержащий ДДТ, и растворяют или суспендируют в 0,5 *мл* ацетона, затем разлагают 1—2 каплями 0,5 н. р-ра КОН. Остаток после испарения р-рителя дает с р-ром 0,25 *г* бихромата калия в 100 *мл* конц. H_2SO_4(I) карминово-красное окрашивание. При незначительном содержании ДДТ (порядка γ) необходимо применять свежеприготовленный I с серной к-той в соотношении 1 : 15. Этот р-р обладает оптимальным действием в течение одного дня. При очень малых кол-вах ДДТ (менее γ) рекомендуется р-ритель отдувать при комнатной т-ре; для приготовления I следует брать 45%-ный олеум. Полученная окраска исчезает со временем. Определение можно производить в присутствии ГХЦГ. В случае чистого ДДТ этот метод не дает отчетливых результатов. А. Г.

10336. Опасность для здоровья медленно передвигающегося облака дуста паратиона. Брейд, Уиндиш, Росс (Health hazards of drifting parathion dust cloud. Braid P. E., Windish J. P., Ross C. R.), Arch. Industr. Health, 1955, 11, № 5, 403—407 (англ.)

Растения опыливали 1%-ным дустом паратиона (I) на глине с размером частиц 0,4—0,6 μ в кол-ве

44,8 *кг/га* при скорости ветра 4,8—12,8 *км/час*. На расстоянии 79 *м* от места распыления конц-ия I в воздухе составляет 0,1 γ/*л*, что опасно при продолжительном вдыхании. Зависимость расстояния, на котором растения получают предельную дозу I (9,7 γ на 100 $см^2$), от времени опыливания выражается ур-нием $\lg n = \lg l - 3{,}87$, где n — время опыливания, l — расстояние К. Ш.-Ш.

10337. Влияние инсектицидов на фитотоксичность и привкус. Уотс (Effects of insecticides on phytotoxicity and off-flavor. Watts J. G.), Farm Chemicals, 1955, **118**, № 5, 47—48, 50, 52—53 (англ.)

Дан обзор работ по определению фитотоксичности инсектицидов и их влиянию на вкусовые качества многих видов овощных и полевых культур. Библ. 49 назв. Е. Г.

10338. Изучение хронического отравления паратионом. Араи, Юаса (殺虫剤パラチオンによる慢性中毒の研究. 荒井保經, 湯淺秀), 日本醫科大學雜誌, Нихон ика дайгаку дзасси, J. Nippon Med. Schoel, 1955, **22**, № 4. 317—321 (япон.)

10339. Распыление фосфорных инсектицидов и домашние животные. Исии (燐剤撒布と家畜について. 石井進), 植物防疫, Сёкубуцу боэки, Plant protection, 1953, **7**, № 1, 22—25 (япон.)

Применение фосфорорганич. инсектицидов может при неосторожной работе привести к острым или хронич. отравлениям домашних животных. К. Б.

10340. Ядовитость инсектицидов. Деккер (Insecticide hazardsfacts and fallacies. Decker George C.), Arborist's News, 1954, **19**, № 12, 93—103 (англ.)

Опасность применения инсектицидов сильно преувеличена, так как наиболее токсичные для теплокровных обладают высокой инсектицидной активностью и применяются в очень малых конц-иях, а фосфорорганич. соединения (ТЭПФ) легко гидролизуются. Ниже приводятся характеристики применяющихся в настоящее время в-в. Даны: острая оральная токсичность для лабор. животных (*мг/кг*), устойчивость после применения, относительные применяемые дозы (ДДТ — 100), продолжительность действия после применения (5-балльная шкала): ТЭПФ 1—2, гидролизуется, 20—40,1; паратион 3—10, устойчив, 20—40, 2; ЭПН 15—90, устойчив, 20—70,2; малатион 500—5000, устойчив, 50—100,2; альдрин 40—50, устойчив, 10—50, 2; дильдрин 40—65, устойчив, 10—50,3; гептахлор 68—135, устойчив, 10—50,2; токсафен 20—200, устойчив, 150—200, 4; линдан 100—200, устойчив, 10—50,2; ДДТ 200—300, устойчив, 100, 4; хлордан 180—750, устойчив, 50—100, 3; ТДЕ 2500, устойчив, 150—200,4; метоксихлор 5000—7000, устойчив, 150—200, 4; никотин 10—30, устойчив, 20—60, 1; ротенон 30—3000, неустойчив, 20—60, 1; пиретрины 1500, неустойчив, 10—50, 1; аллетрин 700, неустойчив, 10—50, 1; белый мышьяк 13, устойчив, в приманках, 5; арсенит натрия 10—50, устойчив, в приманках, 5; сульфат таллия 25—31, устойчив, в приманках, 5; арсенат свинца 10—50, устойчив, 200—400, 5; арсенат кальция 35—100, устойчив, 200—400, 5; кремнефтористый натрий 150—200, устойчив, 200—400,5. К. Ш-Ш.

10341. Современные репеленты насекомых. Лессер (Modern insect repellents. Lesser Milton A.), Drug and Cosm. Ind., 1954, **75**, № 6, 762—763, 862—867 (англ.)

Министерство сельского хозяйства США рекомендует следующие 5 смесей (С) для отпугивания насекомых (в ч.): 1) М-2020: диметилфталат (I) 4, диметилкарбат (II) 3,2-этил-1,3-гаксандиол (Рютгерс 612) (III) 3; 2) М-250: I 3, III 1, индалон (V) 1; 3) М-1616: I 3, II 1, IV 1; 4) I 2, III 1; 5) I 2, II 1. Такой же эффективной, как М-2020, является М-2043 (в %): I 40, III 30 и пропил-N,N-диэтил-сукцинамата (V) 30. Несколько менее эффективна С (в ч.): III 4,0, V 3,0 и *о*-хлор-N,N-диэтилбензамида (VI) 3,0. Хорошие результаты дает СМ-2048, содержащая равные части III и VI. В полевых испытаниях наиболее эффективной оказалась С (в ч.): I 6, V 4, IV 2, III 2. Приведено более 15 рецептов изготовления кремов и эмульсий, не отличающихся значительно по отпугивающим свойствам. Содержание жидкого репелента колеблется от 10 до 60%. Они содержат в различных комбинациях стеариновую к-ту (VII), карбонат калия (VIII), глицерин (IX), воду (X), бентонит, стеарат цинка, триэтаноламин, эмульгирующие воска, олеиновую к-ту, стеариновую и лауриновую к-ты и их эфиры, ланолин, легкое минер. масло и т. п. Напр. VII 40 *г*, VIII 0,6 *г*, IX 12 *мл*, X 68 *мл* и жидкого репелента 80 *мл*. К. Ш.-Ш.

10342. Обработка дерева для защиты его от разрушения под водой. Дешан (Traitement pour la protection des bois immergés. Deschamps P.), Corros. et anti-corros., 1955, **3**, № 2, 55—65 (франц.)

Указывается, что основными видами организмов, действующих разрушающе на дерево под водой, являются *Teredo navalis*, *Chelura terebrans*, *Limnoria lignorum*, *Teredo norvegica*. Дается описание видов дерева, особенно подверженных разрушениям. Рассматривается влияние времен года на развитие вредных организмов и методы защиты дерева от разрушения организма. Защита может быть осуществлена путем создания вокруг дерева водн. среды, неблагоприятной для развития опасных организмов, и нанесения на поверхность дерева достаточно твердых или токсичных покрытий, или путем пропитки дерева токсич. в-вами. Приведены результаты испытания различных покрасок и многочисленных пропиточных материалов, в том числе покрасок, приготовленных на основе креозота, фенолов, хроматов, смол и др. в-в. В. П.

10343. Фунгициды в красках.— (Fungicides in paints.—), Paint Manufact., 1954, **24**, № 10, 345—348 (англ.)

Разработан метод испытания фунгицидов в красках в лабор. условиях и в близких к тропич. температурным условиям на *Aspergillus oryzae* и *Aspergillus niger*. Приведены результаты испытаний 9 соединений в виде 2% добавок к краскам. Наиболее эффективен 8-оксихинолят меди, немного менее эффективны фенилмеркурхлорид, фенилмеркурсалицилат, фенилмеркуроксид, пиридилмеркурхлорид и 1-(4-хлорфенил)-2,4-диметил-3-нитрозопиразол, менее эффективны хлорная ртуть, тетрахлорфенол, пентахлорфенолят Zn и салициланилид. Предложенный метод позволяет испытывать соединения в небольших кол-вах, но не дает возможности определения миним. конц-ий, необходимых для защиты краски от плесени, и оценки пригодности хим. и физ. свойств фунгицида. С. И.

10344. Влияние формамида на бактерицидное действие некоторых химических соединений. II. Купер, Годдард (The influence of formamide on the bactericidal action of selected chemical compounds. II. Cooper E. A., Goddard A. E.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 107—109 (англ.)

20%-ный р-р формамида обладает специфич. свойством значительно усиливать гермицидное действие насыщ. жирных к-т. Активность HCOOH, CH_3COOH и C_2H_5COOH к-т возрастает в 5—10 раз, оксикислот, ацетона, спирта — в 3 раза и эфиров — менее чем в 2 раза, либо вообще не изменяется. 10%-ный изопропиловый спирт обладает тем же свойством. Активность ацетона и изопропиловых эфиров, молочной и муравьиной к-т в 10%-ном изопропиловом спирте повышается в 3 раза (как и в случае формамида),

CH_3COOH — только в 4 раза. Адсорбция к-т активированным углем в присутствии формамида понижается, за исключением тех случаев, когда кол-во адсорбента мало. В этом случае адсорбция иногда повышается. Ацетамид и гликоль понижают адсорбцию CH_3COOH в меньшей степени, чем формамид. Бактерицидная активность и адсорбция CCl_3COOH понижаются формамидом. Ацетон, CH_3COOH и различные эфиры не влияют на бактерицидные свойства. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 46449. К. Ш-Ш.

10345. **Изучение механизма фунгицидного действия металлических солей этиленбисдитиокарбаминовой кислоты.** Людвиг, Торн, Ануин (Studies of the mechanism of fungicidal action of metallic ethylenebisdithiocarbamates. Ludwig R. A., Thorn G. D., Unwin C. H.), Canad. J. Bot., 1955, 33, № 1, 42—59 (англ.)

Для установления механизма фунгицидного действия марганцовой (I), цинковой (II) и железной (III) солей этиленбисдитиокарбаминовой к-ты изучены р-ции осаждения сернокислого марганца, цинка и железа набамом (IV). I легко растворима в воде р-ры обладают фунгицидным действием и содержат этилентиураммоносульфид (V). II не растворима в воде, водн. р-ры не содержат V и не активны как фунгициды. Растворимость II в разб. щелочах выше чем в воде, при соприкосновении с воздухом в р-рах образуется V; р-ры обладают фунгицидным действием. Показано превращение V в изотиоционат, особенно под действием металлов. Механизм фунгицидного действия I и II тот же, что у IV (РЖХим, 1955, 9914); можно предполагать аналогичный механизм действия и для III. С. И.

10346. **Пригодность соединений меди и органических препаратов для уничтожения пероноспоры в виноградарстве.** Блумер, Кундерт (Die Eignung von Kupfer und organischen Präparaten für die Bekämpfung der *Peronospora* im Weinbau. Blumer S., Kundert J.), Landwirtsch. Jahrb. Schweiz, 1954, 3, № 3, 267—289 (нем.; резюме франц.)

Приведен обзор литературы по вопросам эффективности действия препаратов Cu на возбудителей ложной мучнистой росы, гнили и других болезней винограда— *Peronospora viticola*, *Botrytis cinerea* и *Uncinula necator*., а также по вопросам фитотоксичности медных солей для винограда и стимулирующего действия небольших кол-в Cu на рост грибков. Описано действие на пероноспору каптана (I) и цинеба, действие I на *Oidium* и *Botrytis cinerea* и результаты совместного фунгицидного действия на грибки смесей органич. препаратов и медных солей. Наиболее активен I и смесь I с карбонатом меди. С. И.

10347. **Нафтенат меди как фунгицид против болезней плодовых культур.** Юганова О. Н., Науч. зап. Херсонск. с.-х. ин-та, 1955, вып. 5, 113—133

Эффективность опрыскивания яблонь и груш против парши нафтенатом меди в масляноглинистой эмульсии дизельного топлива не уступает эффективности бордоской жидкости, сокращает расход меди и удешевляет стоимость опрыскивания. К. Б.

10348. **Синтетические регуляторы роста растений.** Кулеша, Барановская (Syntetyczne regulatory wzrostu roślin. Kulesza J., Baranowska J.), Przem. chem., 1953, 9, № 3, 115—119 (польск.)

Изложено содержание агрохим. работ по изучению регуляторов роста (РР) растений, проведенных авторами в течение 1946—1951 гг. В основном характер действия РР определяется его конц-ией. Оказывают влияние также т-ра, поверхностное натяжение, свет, содержание электролитов в почве, ее pH, время года, дисперсное состояние РР и другие факторы. Активность РР может быть повышена путем введения NH_4NO_3, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, колл. S, H_3BO_3, тиомочевины, этиленхлоргидрина, соединений As; SeO_2 и HCN влияния не оказывают. Изучено действие двух новых польских РР: *n*-нитрофеноксиуксусной к-ты и 1,4-CS (*n*-хлорфенолят Na), которые активируют рост растений. Сопоставлено действие комплексов соединений с действием отдельных компонентов. С. Я.

10349. **О стимуляции овощей стимуляторами роста.** Шебанек (O stimulaci zeleniny růstovými stimulátory. Šebánek J.), Sbor. Vysoké školy zeměd a lesn. fak. Brne, 1955, a, № 1, 9—18 (чеш.; резюме русс., англ.)

Обработка семян стручкового перца β-индолилмасляной к-той в конц-ии 10 *мг/л* стимулирует, а более высокими конц-иями — тормозит развитие растений. Для стимуляции скороспелых сортов капусты применено вымачивание семян в р-ре α-нафтилуксусной к-ты (I) (200 *мг/л*). Наибольший урожай кольраби получен при 4-кратной поливке растений в период вегетации р-рами, содержащими никотин и I (по 100 *мг/л* каждого). К. Б.

10350. **Улучшение устойчивости к низким температурам всходов сахарной и столовой свеклы, обработанных трихлорацетатом натрия и далапоном.** Корнс, Швердтфегер (Improvement in low temperature resistance of sugar beet and garden beet seedlings treated with sodium TCA and Dalapon. Corns William G., Schwerdtfeger Gilbert), Canad. J. Agric. Sci., 1954, 34, № 6, 639—641 (англ.)

Всходы сахарной и столовой свеклы, выращенные в течение 6 дней в темном сыром помещении при 21,5° в р-рах, содержащих 4—8 *мг/л* трихлорацетата Na или далапона, приобретали повышенную устойчивость к т-рам до —10°. С. И.

10351 П. **Производство ГХЦГ.** Данн, Холл, Миллер, Неэр (Manufacture of benzene hexachloride. Dunn James H., Hall Stephen N., Miller Leo A., Neher Clarence M.), [Ethyl Corp.]. Пат. США 2706172, 12.04.55

Метод произ-ва неочищ. ГХЦГ состоит в хлорировании бензола (I) при актиничном освещении до получения продукта, содержащего ГХЦГ, HCl (газ) и непрореагировавший Cl_2, растворенных в I. I, HCl (газ) и непрореагировавший Cl_2 отгоняют при 77—107°. Полученный конц. р-р ГХЦГ в I нагревают при 177—188° до удаления остатка I. Первую порцию паров I, содержащую растворенные газы, охлаждают для отделения I от Cl_2 и HCl. Неконденсированные пары промывают холодным I для селективного растворения непрореагировавшего Cl_2 и отделения его от HCl. Полученный р-р Cl_2 в I применяют для дальнейшего хлорирования. Приведена схема произ-ва. К. Б.

10352 П. **Усовершенствования в переработке гексахлорциклогексана.** Хетрик (Perfectionnements au traitement de l'hexachlorure de benzène. Hetrick James C.) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1065621, 28.05.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 3, 570 (франц.)]

Смесь изомеров ГХЦГ кристаллизуют из низшего алифатич. спирта, содержащего воду. Таким образом получают фракцию, обогащенную γ-изомером. К. Б.

10353 П. **Выделение монохлорбензола из отработанной кислоты, получаемой при производстве ДДТ.** Ратмелл, Зевник (Monochlorobenzene recovery from DDT waste acid. Rathmell Richard K., Zevnik Francis C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2689871, 21.09.54

Для выделения монохлорбензола (I) из отработанной серной к-ты, содержащей сульфокислоту I, быстро нагревают к-ту перегретым паром до т-ры >160°, затем разбрызгивают в аппарате, содержащем разб. H_2SO_4, поддерживаемую при т-ре >180°. Образующийся при этом I отгоняется вместе с парами воды, конденсируется и отделяется от воды и нейтрализуется аммиаком. Приведена схема процесса. К. Б.

10354 П. Инсектициды, содержащие ДДТ и алкилнафтиловый эфир. Керр, Гаррис (Insecticides containing DDT and an aliphatic hydrocarbon naphthyl ether. Kerr Theodore W., Jr, Harris Walter D.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 501635, 20.04.54

Инсектициды содержат ДДТ и алкилнафтиловый или алкенилнафтиловый эфир, напр. пропилнафтиловый или металлил-2-нафтиловый эфир. К. Ш.-Ш.

10355 П. Токсичный покрывающий состав и метод обработки им древесины. Дейвис (Toxic coating composition and method of applying said composition to wood. Davis Wayne K.). Пат. США 2708640, 17.05.55

Для защиты древесины от термитов, грибков и т. п. ее пористую поверхность (хотя бы часть) покрывают слоем ~12,5 *мм* полустабильной высоковязкой эмульсией типа «масло в воде», содержащей растворимые в масле фунгицид и инсектицид, большое кол-во масла, небольшое кол-во воды и эмульгатор. При медленном разрушении эмульсии фунгицид и инсектицид в масляном растворе постепенно проникают в древесину. К. Б.

10356 П. Метод уничтожения вредных растений. Шлезингер (Method of destroying undesirable plants. Schlesinger Arthur H.) [Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo.]. Пат. США 2676879, 27.04.54

Метод уничтожения вредных растений заключается в обработке растений токсичным кол-вом гербицидного состава, содержащего кетон из класса α-нафтилалкилкетонов и β-алкилнафтилкетонов, у которых алкильный радикал содержит 1—4 С-атома. К. Ш.-Ш.

10357 П. Дитиобиурет и его производные как активаторы дефолиации. Гудхью, Стансбери (Dithiobiuret and derivatives thereof as defoliant activators. Goodhue Lyle D., Stansbury Roy E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2704244, 15.03.55

Состав для дефолиации содержит полисульфид RS_x-R′ (I), и активатор I — дитиобиурет ф-лы $R_2NCSNRCSNR_2$ (II); в ф-лах R и R′ — водород, алкил, циклоалкил, арил, аралкил и алкарил, содержащие каждый в II менее чем 11 С-атомов, а в I от 3 до 10; x — число от 2 до 5. Е. Р.

10358 П. Метод дефолиации. Сиберт (Method of defoliation. Seibert Frank J.) [Chipman Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2704243 15.03.55

Способ дефолиации хлопчатника и других растений основан на применении водн. р-ра (2—10 *кг/га*) 25—60% хлората Na и 75—40% полибората Na ф-лы $Na_2O(B_2O_3)_x$, где x число от 4,16 до 7. Е. Р.

См. также: Родентициды: 9790, 10780. Инсектициды: синтез 9863, 9959; получение 10748, 10749; техника безопасности 11917, 12929; 3912Бх, 4065Бх. Бактерициды и фунгициды: получение 10758, 10749, 10935; действие 10930, 10551, 11597; 3445Бх, 3446Бх, 3449Бх. Регуляторы роста: синтез и свойства 9758, 9759, 9778, 9970; локализация в растениях 3613Бх; действие 3612Бх, 3615Бх, 3616Бх; механизм действия 3600Бх, 3614Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

10359. Нормальный элемент Вестона и его промышленное изготовление.— (Weston-Normalelemente und ihre industrielle Fertigung.—), Technik, 1953, Messesonderheft, 75—76 (нем.)

10360. Свинцовые аккумуляторы и их характерные свойства. Белов (Olověné akumulátory a jejich charakteristické vlastnosti. Belov Alexandr), Elektrotechnik, 1955, 10, № 2, 44—50 (чеш.)

Описаны хим. процессы, происходящие при заряде и разряде свинцовых аккумуляторов. З. Б.

10361. Получение Mn электролитическим путем. Фостер (Electrolytic manganese. Foster Allan D.), Yale Scient. Mag., 1954, 29, № 3, 17—20 (англ.)

Описаны основные области потребления электролитич. Mn и трудности его получения. Ф. М.

10362. Получение марганца электролитическим путем.— (Manganese production by electrolysis.—), Chem. and Process Engng, 1954, 35, № 3, 89—90 (англ.)

10363. О некоторых перспективах промышленного применения электросинтеза органических веществ. Хомяков В. Г., Томилов А. П., Фиошин М. Я., Хим. пром-сть, 1954, № 6, 19—20

10364. Обработка металлических поверхностей перекисными соединениями. Маргулис (Surface treatment of metals with peroxygen compounds. Margulies Paul H.), Plating, 1955, 42, № 5, 561—566 (англ.)

Сообщаются результаты исследований по использованию перекисных соединений для обработки металлич. поверхностей перед нанесением различных покрытий. Г. К.

10365. Изменение состава и свойств электролита в процессе электролитической полировки стали. Валеев А. Ш., Воздвиженский Г. С., Горбачук Г. А., Изв. Казан. фил. АН СССР, сер. хим. н., 1955, № 2, 63—71

Изучены условия изменения состава и свойств электролита состава (в вес. %): H_3PO_4 70, CrO_3 14, H_2O 16 в процессе электрополировки углеродистой стали (ст. 50). Решающим фактором, обусловливающим изменение полирующей способности электролита, является изменение его вязкости. П. Щ.

10366. К вопросу о повышении срока службы электролита при электролитической полировке стали. Валеев А. Ш., Воздвиженский Г. С., Горбачук Г. А. Изв. Казан. фил. АН СССР, сер. хим. н., 1955, № 2, 73—81

Определены оптимальные условия электрополировки углеродистой стали (ст. 50) в электролите состава (в вес. %): H_3PO_4 70, CrO_3 14, H_2O 16. Предложен комбинированный метод обработки при двух плотностях тока: сначала при высоких, затем при низких. Срок службы электролита может быть доведен до 700 *а-ч/л* без заметного ухудшения полирующей способности. Накопление соединений Fe в электролите в процессе его эксплуатации, вопреки сложившимся представлениям, не является вредным, а при известных условиях может становиться фактором положительным. П. Щ.

10367. Электролитическая полировка углеродистых и нержавеющих сталей. Пастор (Rozsdamentes és szénacélok elektrolitikus polírozása. Pásztor Géza), Gép, 1955, 7, № 4, 134—140, 158 (венг.)

Исследовался процесс электрополировки углеродистых и нержавеющих сталей в электролите на основе

H_2SO_4 и H_3PO_4. Экономичным и пригодным для электрополировки стали является электролит состава (в вес. %): H_2SO_4 (конц.) 25, H_3PO_4 (конц.) 65 и H_2O 10%. Т-ра 70°, D 30—40 *а/дм²*, время 8 мин. П. Щ.

10368. **О природе пленок, получаемых при анодном оксидировании магния и его сплавов в хромовокислых растворах. Поспелов Б. А.**, Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 7, 748—750

Приведен хим. анализ черных и коричневых пленок, полученных при анодном оксидировании Mg и его сплавов в р-ре $K_2Cr_2O_7$. В водорастворимой части черных пленок, полученных при оксидировании сплавов МА3 и МЛ5, присутствует $MgCrO_4$, а в кислоторастворимой части — хромовомагниевая шпинель состава $MgCr_2O_4$ (или $MgO \cdot Cr_2O_3$). В водорастворимой части коричневых пленок, полученных при анодном оксидировании Mg и MA1 в $K_2Cr_2O_7$, было установлено наличие $MgCrO_4$, в щелочнорастворимой части пленок магний не обнаружен, а присутствовал Cr^{3+} и Cr^{6+} в соотношении Cr^{3+}: Cr^{6+} = 4 : 1. При введении в р-р $K_2Cr_2O_7$ иона SO_4^{2} во всех случаях получаются пленки шпинели, окрашенные в черный цвет. Уд. вес черных пленок равен 3,44, а коричневых 2,7. Электронографич. исследование черных пленок не дало сведений о их составе. П. Щ.

10369. **Анодирование Al в растворах H_2SO_4. Спунер** (The anodic treatment of aluminum in sulfuric acid solutions. Spooner Roy C.), J. Electrochem. Soc., 1955, 102, № 4, 156—162 (англ.)

Исследовался процесс анодирования Al (99,87%) в р-рах H_2SO_4 различной конц-ии (5—50%) при 10—50°, продолжительности выдержки 2—60 мин. и *D* 1,7—6,2 *а/дм²*. Определены вес и толщина окисных пленок, весовые потери металла, привес образцов при наполнении и окрашивании, уд. вес пленок, скорость их хим. растворения в р-рах H_2SO_4 и «эффективность процесса анодирования», т. е. отношение веса образовавшейся окисной пленки к весу затраченного металла. П. Щ.

10370. **Мелкоячеистая структура, полученная на Al при электрополировке или травлении. Уэлш** (Fine-scale structures produced on aluminium by electropolishing or etching. Welsh N. C.), Research, 1955, 8, № 6, S28 — S29 (англ.)

С помощью электронного микроскопа исследовались реплики, снятые с поверхности Al после электрополировки или травления. Поверхность Al имеет ячеистую структуру. Размер и форма ячеек зависят от напряжения на клеммах ванны и от состава электролита. П. Щ.

10371. **Электроизоляция металлических поверхностей методом анодирования. Петров Н. П.**, В сб.: Прогрессивная технол. приборостроения, вып. 4, М., Машгиз, 1955, 163—176

Исследовался процесс анодирования Al-сплава АМг5 в р-ре $H_2C_2O_4$ с целью получения окисных пленок, обладающих высокими электроизоляционными свойствами. Для обеспечения электроизоляции потенциометрич. цепей готовые изделия предлагается анодировать в $H_2C_2O_4$ (30—35 *г/л*), D_a = 2,5 *а/дм²*, т-ра 17—25°, электролит перемешивается воздухом. При указанной D_a детали анодируются в течение времени, необходимого для получения нужной толщины пленки или величины максим. пробивного напряжения. Напряжение на клеммах ванны может быть в пределах 60—120 *в*. После промывки и сушки при 145—165° в течение 45 мин. горячие анодированные детали погружают в лак № 1154 при вязкости его от 15 сек. до 1,5 мин. по ФЭ-36 (сопло № 2) при 20° и выдерживают до прекращения выделения пузырьков воздуха и охлаждения деталей до комнатной т-ры (время выдержки примерно 30 мин.). После этого детали протираются чистой и сухой бязью и сушатся в сушильном шкафу при 145—165° в течение 1 часа 45 мин., затем пропитываются лаком второй раз и сушатся. Накопление Al в электролите в кол-ве 2,5—3 *г/л* нежелательно. Сила тока не должна превышать 0,2—0,3 *а/л* электролита. П. Щ.

10372. **Анодирование точных деталей приборов. Петров П. Н., Вольфсон А. И., Шмыгова К. Н.** В сб.: Прогрессивная технол. приборостроения. Вып. 4, Машгиз, М., 1955, 177—195

Описаны примерные типовые схемы технологич. процесса анодирования точных деталей приборов из Al и дуралюмина с различными видами последующей обработки (наполнение в р-ре $K_2Cr_2O_7$, окрашивание органич. красителями, наполнение маслом). П. Щ.

10373. **Основные закономерности образования пористого хрома при анодном травлении. Шлугер М. А.**, Вестн. машиностроения, 1955, № 8, 52—55

Исследовалось изменение свойств хромовых покрытий (ХП) при анодном травлении (АТ), проводимом с целью выявления каналов, способных удерживать смазку на поверхности ХП. Образцы хромировались в электролите оптимального состава (РЖХим, 1955, 24224) при *D* = 60 *а/дм²* и т-рах 50, 60, 65°. Уменьшение толщины ХП и расширение пор-каналов зависят от кол-ва электричества, протекшего через ХП при АТ. При одинаковом АТ ХП, полученные при более высоких т-рах, быстрее уменьшаются в толщине и имеют более широкие каналы. Микротвердость ХП в результате АТ снижается. Выявление каналов сопровождается образованием идущих вдоль них бугорков-складок, затрудняющих механич. обработку ХП. АТ рекомендуется проводить при 320—480 *а·мин/дм²*. М. Ш.

10374. **Исправление неполадок при электроосаждении. 1. Неполадки при меднении. Принс** (Cures for faults in electroplating. I. Copper plating troubles. Prince H.), Prod. Finishing, 1954, 7, № 8, 54—56 (англ.)

Рассматриваются возможные неполадки и методы их устранения в процессе электроосаждения Cu из цианистых р-ров. См. также РЖХим, 1955, 16875. З. С.

10375. **Нанесение гальванических покрытий на магний. Де-Лонг** (Electroplating on magnesium. DeLong H. K.), Metal Progr., 1955, 67, № 4, 102—108 (англ.)

Описана технология нанесения гальванопокрытий на Mg и его сплавы (меднение, цинкование, никелирование, хромирование). Н. О.

10376. **Электроосаждение Ni из хлористых и сернокислых растворов. Рауб** (Galvanische Nickelniederschläge aus Chlorid- und Sulfatlösungen. Raub Ernst), Metalloberfläche, 1955, 9, № 6, A88 — A93 (нем.)

Изучено влияние состава р-ра и условий электролиза на катодную поляризацию (КП), выход по току (ВТ) и некоторые физ. свойства Ni-осадков, полученных из хлористых (I) и сернокислых (II) р-ров (с добавкой H_3BO_3). Показано, что КП сильно уменьшается в области очень низких значений pH и повышением т-ры, причем при электроосаждении Ni из I она несколько ниже, чем из II. ВТ из II уменьшается при понижении pH р-ра и повышении т-ры. При введении Cl-ионов в II. ВТ повышается. Микротвердость Ni-осадков увеличивается с повышением *D* и т-ры и понижением pH, причем для Ni-осадков из I она больше, чем из II. Постоянная кристаллич. решетки Ni, полученного из I, немного больше, чем для II, и не меняется с изменением pH р-ра и т-рой. Различие между I и II, по мнению автора, связано с тем, что $NiCl_2$ больше диссоциирует, чем $NiSO_4$, и имеет большую константу

гидролиза, вследствие чего при электролизе в приэлектродном слое р-ра быстрее появляются гидроокисные соединения, соосаждающиеся с металлом. Высказывается мнение, что твердость Ni-осадков обусловлена молекулами H_2, внедряющимися между кристаллами осадка так же, как органич. поверхностноактивные в-ва. З. С.

10377. Электроосаждение плотного никеля. 1. Фишлок (Electrodeposition of heavy nickel-1. Fishlock D. J.), Prod. Finishing, 1955, **8**, № 6, 54—62, 110 (англ.)

Обсуждаются преимущества электроосаждения плотных Ni-осадков по сравнению с Cr-покрытиями и применение их для инженерно-технических целей. Рассматривается оборудование, применяемое при электроосаждении Ni. З. С.

10378. Электроосаждение на ржавую поверхность железа. Часть I. Осаждение железа. Латиф, Кхундкар (Electrodeposition on rusted iron surface. Part I. Deposition of iron. Latif Abdul, Khundkar M. H.), Pakistan J. Scient Res., 1954, **6**, № 3, 83—88 (англ.)

Изучено электроосаждение Fe на ржавую Fe-основу. Показано, что наилучшие условия предварительной обработки ржавой поверхности Fe, после механич., следующие: 1) катодная обработка в р-ре состава (в *г/л*): $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 12,5, $Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$ 2,5, NaOH 4, ализариновое масло 1,5; $D_к$ 10 *а/дм²*, т-ра 80—90°, время 5—10 мин.; 2) анодное травление в р-ре $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,4 н + 30% H_2SO_4; т-ра 30°, $D_к$ 1 *а/дм²*, время 30 мин. Такая обработка дает гладкую и блестящую поверхность Fe. Изучено влияние конц-ии Fe, к-ты и режима электролиза на качество электролитич. осадка Fe. Оптимальная конц-ия Fe 28,48 *г/л*, конц-ия $H_2SO_4 \leqslant 0{,}25\%$; $D_к$ 6 *а/дм²*, т-ра комнатная, выход по току 60—70%. Присутствие $(NH_4)_2SO_4$ в р-ре придает твердость Fe-осадкам, но уменьшается сцепляемость. З. С.

10379. Восстановление деталей машин методом электролитического осталивания. — (Regeneracja części maszyn metodą elektrolitycznego powlekania stalą. A. B.), Techn. motoryz., 1953, **3**, № 8, 248—250 (польск.) С. Я.

10380. Достижения в области хромирования металлов. Роггендорф (Fortschritte der Verchromung von Metalloberflächen. Roggendorf Wilhelm), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 20, 271—272 (нем.)

10381. Неполадки при хромировании. Корф (Cures for faults in electroplating. Hard chromium troubles. Corfe C. F.), Prod. Finishing, 1955, **8**, № 6, 65—70 (англ.)

Приводятся возможные причины и способы устранения основных дефектов, возникающих при хромировании. А. Ш.

10382. Применение интерференционного микроскопа для измерения толщины декоративного хромового покрытия. Томас, Рауз (Using the interference microscope for thickness measurements of decorative chromium plating. Thomas J. D., Rouse S. R.), Plating, 1955, **42**, № 1, 55—57 (англ.)

Для измерения толщины Cr-покрытие должно быть частично снято с основного металла таким образом, чтобы граница снятого слоя проходила как раз в том месте, где необходимо определить толщину. Наглядная интерференционная картина наблюдается в том случае, если граница снятого слоя получена скошенной. Для достижения этого образец погружается в стакан, в котором налита тяжелая жидкость (предельно фторированный циклооктиловый эфир, уд. в. 1,78), а поверх нее р-р для снятия покрытия. При этом образец погружается в стакан так, чтобы место, на котором должна быть определена толщина Cr, находилось как раз на границе раздела обеих жидкостей. Снятие покрытий с Cu и Ni производится химически в разб. HCl (к-та), со стали — электрохимически в р-ре для щел. обезжиривания. М. Ш.

10383. Неполадки при латунировании. Фелдман (Brass plating troubles. Feldman F.), Prod. Finishing, 1955, 8, № 2, 56—58 (англ.)

Рассматриваются возможные неполадки при электроосаждении латуни из цианистых р-ров и способы их устранения. З. С.

10384. Электроосаждение Sn-Ni-сплавов. Штемпфель (Situation actuelle des revêtements électrolytiques d'alliage étain-nickel en France. Stempfel G. E.), Metaux. (Corros.-inds), 1955, **30**, № 356, 173—176 (франц.)

Рассматриваются особенности процесса электроосаждения сплава Sn-Ni из р-ров хлористо-фтористых солей и область их применения. З. С.

10385. Антикоррозионные свойства электролитических сплавов Sn. Деэ (Propriétés de résistance à la corrosion des revêtement électrolytiques d'alliages d'étain. Déhais P.), Metaux (Corros.-inds), 1955, № 357, 185—191 (франц.)

Рассматриваются антикоррозионные свойства электролитич. покрытий сплавами Sn (Sn-Zn, Sn-Ni и др.) по сравнению с чистыми металлами и покрытием Ni-Cr. З. С.

10386. Теория электролиза алюминия. Хорват (Az aluminiumelektro lizis elmélete. Horváth Zoltán), Kohász. lapok (Aluminium), 1953, **8**, № 7, 145—153 (венг.)

На основе литературных данных изложены основы теории электролитич. получения Al. Б. З.

10387 Д. Появление зародышей при электролитическом выделении серебра. Хартвиг (Keimbildungserscheinungen bei der elektrolytischen Abscheidung des Silbers. Hartwig Jürgen. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **8**, № 21, 1764 (нем.)

10388 П. Электрополировка Al. Тернер (Electrolytic polishing of aluminum. Turner Hubert Laurence) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2708655, 17.05.55

Электрополировка Al или его сплавов производится в электролите, содержащем (в вес. %): H_3PO_4 45—80, H_2SO_4 5—20 (общее содержание этих к-т $\leqslant$ 90%), органич. соединения из группы алифатических полиспиртов и неполных эфиров многоатомных спиртов, растворимых в H_3PO_4 3—15, H_2O — остальное. Перед электрополировкой изделия подвергаются травлению в указанном электролите без тока. Т-ра электролита 60—100°. П. Щ.

10389 П. Блестящее хромирование оцинкованной жести. Сибата, Эдзаки (Bright chromium plating of galvanized iron. Shibata Saburo, Ezaki Hideo) [Toyoda Automobile Industries Co.]. Япон. пат. 2060, 19.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1526 (англ.)]

Оцинкованная жесть погружается в р-р, состоящий из: 70 *г* CrO_3, 10 *г* конц. H_2SO_4, конц. HNO_3, лед. CH_3COOH и 100 *мл/л* 30%-ной H_2O_2. Длительность обработки при комнатной т-ре 10—15 сек. Затем следует промывка в H_2O и 3%-ном Na_2CO_3 и сушка. М. Ш.

10390 П. Получение $TiCl_2$ электролитическим путем. Бак, Алперт (Procédé de fabrication de souschlorure de titane, cellule électrolytique pour la mise en oeuvre dudit procédé, et produits ainsi obtenus. Buck Thomas M., Alpert Marschall B.).

[Titane Co. Inc.]. Франц. пат. 1072437 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1209 (франц.)]

Патентуется получение $TiCl_3$ путем электролиза $TiCl_4$ в расплаве галоидных солей щел., щел.-зем. металлов и Mg. В ходе электролиза $TiCl_4$ переводится в смесь $TiCl_2$ и $TiCl_3$, обладающую ярковыраженными восстановительными свойствами. Т. Ш.

См. также: 9456, 9457, 9465, 9468—9470, 11136, 11894, 11909: 216Мет, 219Мет, 220Мет, 222Мет, 228Мет, 232Мет, 225Мет.

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

10391. **Исследование розовых пигментов в системах $MnO - P_2O_5 - Al_2O_3$ и $Cr_2O_3 - P_2O_5 - Al_2O_3$. Ямагути, Томиура** ($MnO-P_2O_5-Al_2O_3$系と$Cr_2O_3-P_2O_5-Al_2O_3$ 系ピンク顔料に關する研究. 山口悟郎, 富浦煌詞), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1953, 62, № 622, 111—114 (япон.)

Обжиг при 1100° смеси $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$ и $Al(OH)_3$ при соотношении $Al_2O_3 : MnO = 3 : 4$ дает розовый пигмент. Цвет вызывается аморфным в-вом, окружающим кристаллы α-Al_2O_3. Образование Mn-шпинели изменяет цвет в коричневый. Обжиг смеси $CrPO_4$ и $Al(OH)_3$ или $AlPO_4$ при 1300—1400° дает светлофиолетовый цвет при отношении $Al_2O_3 : Cr_2O_3$ менее 6. И. З.

10392. **Новый прибор с оптической регистрацией показаний для определения температуры размягчения стекла. Роте** (Ein neues Lähigkeitstemperaturmeßgerät für Glas mit optischer Registrierung. Rothe Wilhelm), Silikattechnik, 1954, 5, № 7, 296—299 (нем.)

Сконструирован прибор, который автоматически с интервалом в 1 мин. фотографирует положение привешенного к нити груза на фоне шкалы с ценой деления 0,2 мин. На том же снимке фотографируются показания гальванометра, соединенного с термопарой, измеряющей т-ру печи. Получ. снимки позволяют быстро и точно определять т-ру размягченного стекла. Прибор применяется для текущего контроля стекла. Е. Г.

10393. **Качающийся прибор для испытания огнеупоров на коррозию. Сата, Киёура** (搖動式耐火物侵蝕試驗機. 佐多敏之, 清浦雷作). 窯業協會誌, Ёгё кёкайси J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 703, 768—772 (япон.; резюме англ.)

Печь, имеющая внутренние размеры 110×110×50 *мм*, содержащая 500—1000 *г* расплавленного шлака с глубиной 5—10 *мм*, качается на 4 роликах с частотой 25 раз в 1 мин. при максим. наклоне 20°. Печь нагревается кислородно-газовым пламенем до 1600°. Глубина коррозии измеряется с точностью ± 1 *мм*, что достаточно для установления разницы в сопротивлении коррозии различных огнеупоров. В. Я.

10394. **Усовершенствования в аппаратуре, сделанные исследовательской лабораторией Французского керамического института. Менере** (Perfectionnements récemment apportés a l'appereillage du laboratoire d'enseignement de l'institut de céramique francaise. Ménéret J.), Bull. Soc. franc. céram., 1955, № 26, 9—14 (франц.; резюме англ., нем.)

Описываются два типа электронных реле. Один как фотоэлектрич. ячейка и другой как конденсатор с меняющейся емкостью. Детально описывается перколятор (фильтр) из пайрекса, которыми пользуются для выщелачивания растворимых солей из сырых материалов и готовой продукции. 400 *см*^{3} дистилл. воды, циркулирующей в замкнутом круге, позволяют удалить из исследуемой пробы р-р соли. Этот малый объем позволяет быстро извлекать р-р соли и существенно сократить потребное для анализа время. С. Т.

10395. **Определение удельного веса и пористости изделий из спеков окиси алюминия. Гибас** (Oznaczanie ciężaru właściwego i porowatości wyrobów ze spiekanego tlenku glinu. Gibas Tadeusz), Szkło i ceram., 1955, 6, № 7, 153—158 (польск.)

Пикнометрическое определение пористости резцов из спеченной Al_2O_3 затрудняется наличием закрытых пор. Это затруднение устраняется применением метода рассмотрения микрошлифов, обрабатываемых карбидом В в случае белого материала и маслом или фуксином в случае окрашенного материала. Разработана 10-классовая сравнительная шкала, позволяющая производить определение путем визуального сравнения. Е. С.

10396. **Определение вязкости расплавленных шлаков и золы. Залкинд И. Я., Бурсиан Т. В.,** Завод. лаборатория, 1953, 8, 936—940

Дается описание вискозиметра, основанного на принципе вращающихся коаксиальных цилиндров. Вязкость измеряется динамическим методом при непрерывном изменении т-ры, что дает возможность фиксировать вязкость в любой момент и при любом режиме нагрева. Предложенный ОРГРЭСом вискозиметр и методика позволяют проводить массовые измерения вязкости. А. К.

10397. **Метод определения нормальных рабочих свойств отмученных каолинов, используемых в производстве тонкокерамических изделий. Гарбаренко В. М.** В сб.: Каолины и белые глины, М., Промстройиздат, 1955, 141—153

Приводится описание методики определения нормальных рабочих свойств каолина, основанной на определении предела текучести суспензии, а также схема прибора для работы в лабор. и производственных условиях. Производственный вариант прибора состоит из листа ватманской бумаги с нанесенными на ней концентрич. кругами диаметром от 42 до 262 *мм* через 5 *мм*, помещаемый под стекло, на которую устанавливается латунный цилиндр без дна (высота 100 *мм*, внутренний *d* 42 *мм*). Цилиндр заполняется водн. каолиновой суспензией и поднимается осторожно вверх. Предел текучести определяется по номеру круга, до которого разливается суспензия. После замера предела текучести суспензии определяется процент ее влажности, выражаемый в «водн. числах». По зависимости между пределом текучести и «водн. числом» можно не только определить влияние остаточного электролита на свойства каолина, но и получить каолин с нормальными рабочими свойствами, что достигается титрованием его р-рами Na_2CO_3 и $CaCl_2$ или жидкого стекла и уксусной к-ты. Г. М.

10398. **Опыты по фракционированию каолинов трех месторождений и схема технологического процесса. Финкельштейн И. Д., Койфман Б. Е.** В сб.: Каолины и белые глины, М., Промстройиздат, 1955, 37—52

Исследованы керамич. и литейные свойства тонкодисперсных фракций (7 μ и 2μ) каолинов трех марок «Члг», «Кшт» и «Пр». Для испытаний был принят комбинированный седиментационно-центрифугальный метод. Установлено, что различные фракции обладают в зависимости от величины частиц технологич. свойствами, отличными от свойств исходного каолина. Так с увеличением удельной поверхности возрастает число пластичности (по методу Васильева) и предел прочности при изгибе образцов в высушенном состоянии. Предлагается следующая схема фракционирования отмученного каолина: каолиновая суспензия → горизонтальная центрифуга непрерывного однократного

или двукратного действия → обезвоживание тонких фракций электроспособом → распылитель → сушка во взвешенном состоянии (в сушилках Лурье М. Ю.) → упаковка сухих продуктов. Г. М.

10399. **Промышленные методы обогащения каолина и пути технической реконструкции каолиновых обогатительных фабрик. Войцеховский А. Е.** В сб.: Каолины и белые глины, М., Промстройиздат, 1955, 10—20

Подчеркивается необходимость перехода от валовой добычи каолина по всему месторождению к селективной добыче и разработке технич. условий на каолиновую руду, поступающую на обогатительную фабрику, которые бы соответствовали стандарту на обогащенный каолин. Применяемые в настоящее время в каолиновой пром-сти электролитный способ обогащения (мокрый процесс) и сухое обогащение требуют дальнейшего совершенствования. Так при электролитном способе обогащения необходимо механизировать питание дезинтеграционных барабанов рудой, разрешить вопрос с регулированием классификации пульпы заменой поверхностно-поточных классификаторов механич. классификаторами, гидроциклонами, центрифугами и т. п.; заменить фильтропрессы периодич. действия обезвоживающими аппаратами непрерывного действия, напр. центрифугами непрерывного действия, вакуум-фильтрами, электроосмотич. машинами и т. п.; механизировать упаковку просушенного и измельченного каолина в бумажные мешки при помощи упаковочных машин. Сухой способ обогащения является прогрессивным, так как он обеспечивает механизацию произ-ва, простоту обслуживания аппаратуры, не требует сложной организации водоснабжения, а также применения электролитов и т. п. Однако он имеет ряд недостатков: значительные потери каолина с отходящими песками, а также в атмосферу, запыленность помещения, малая производительность аппаратуры и высокая стоимость готовой продукции. Для устранения указанных недостатков необходимо проведение эксперим. работ для изучения режимов работы оборудования. Г. М.

10400. **Новый процесс производства обогащенного каолина.**— (New plant of Mineral and Chemicals Corporation in operation at mclntyre, georgia.—), Southern Pulp and Paper Manufacturer, 1954, **17**, № 12, 44, 46, 48, 96 (англ.)

Новый процесс отличается высоким содержанием твердой фазы в суспензии (С) каолина, подаваемой на сушку распылением 60% против 25—30%, поэтому при сушке тепловая энергия тратится для удаления только 40% влаги, а производительность значительно возрастает. Из карьера каолин перекачивается на з-д в виде С по трубам диам. 300 *мм*, протяженностью 9 *км* и поступает в бассейн, в котором в суспензию добавляется диспергатор. После диспергации та часть С, которая подлежит последующей сушке распылением, направляется в отстойный резервуар и далее в сгуститель, в котором достигается повышение конц-ии твердой фазы, затем подвергается очистке на виброситах Суэко и поступает в обезвоживающие центрифуги непрерывного действия, в которых содержание твердой фазы повышается до такой степени, что оказывается возможным загрузить С во вращающиеся фильтр-прессы. В полученных на фильтр-прессах коржах содержание каолина достигает 58—60%. Коржи загружаются в смеситель, в который вводится пирофосфорнонатриевая соль, благодаря чему коржи вновь превращаются в С, в которой сохраняется 58—60% каолина. С перекачивается по Al-трубам к установке для сушки, проходит предварительно дополнительную очистку на ситах Суэко и на магнитном сепараторе мокрого действия, после чего поступает в камеру для сушки распылением. Камера представляет собой большое конусообразное помещение, через которое проходит установившийся поток нагретого до т-ры 540—595° воздуха. С подается через распылительное сопло и ударяется об импеллер, вращающийся со скоростью 10000 об/мин, что приводит к тонкому распылению зонтообразного типа. Частицы каолина мгновенно высушиваются и превращаются в тонкодисперсные, свободно осыпающиеся шарики. Из сушильной камеры воздух проходит через группу циклонов, где улавливаются те частицы каолина, которые были увлечены потоком горячего воздуха из сушильной камеры. Улавливаемый порошок подается конвейером к сушильной камере, смешивается с основным продуктом и далее направляется по пневматич. желобам в камеры для хранения, откуда производится загрузка каолина в вагоны также по желобам. Погрузка 45-*т* вагона осуществляется в течение 1 часа. В готовом продукте гарантируется содержание влаги менее 1% и отсутствие пересушенных или шамотированных частиц. Остаток на сите 16 000 *отв/см*² не превышает 0,0003%. В. З.

10401. **Опыты по пластификации каолинов. Бодран** (Essais de plastification de kaolins. Baudran A.-A.), Bull. Soc. franç. céram., 1955, № 26, 22—35 (франц.; резюме англ., нем.)

К суспензиям французских каолинов месторождений Арвор, Бовуар, Флёри и Марзак добавлялись пирофосфат натрия, уксуснокислый натрий, муравьиная к-та, лимонная к-та, бакелит и глицерин. Измерялись вязкость, величина pH и в массах: временное сопротивление изгибу, усадка и прилипаемость к гипсовой форме. Лучшие результаты получены с пирофосфатом натрия. Исследование показало, что пластичность каолинов зависит от их дисперсности. С. Т.

10402. **Требования потребителей к качеству обогащенного каолина и необходимые для его улучшения исследовательские работы. Черносвитов В. Л.** В сб.: Каолины и белые глины, М., Промстройиздат, 1955, 98—111

Рассматривается вопрос о проведении систематич. исследований по созданию научно-обоснованных норм на обогащенный каолин и улучшению его качества. Критикуется значительная часть действующих стандартов на обогащенный каолин. Г. М.

10403. **Достижения новаторов каолиновой промышленности в области обогащения каолинов. Берзон С. А., Штавеман А. В.** В сб.: Каолины и белые глины, М., Промстройиздат, 1955, 21—36

Технические усовершенствования в области мокрого обогащения каолинов сводятся к следующему: 1) создана новая схема обогащения каолина, внедренная на Глуховецком комбинате, позволяющая улучшить качество продукции за счет максим. удаления механич. примесей, повышающая коэфф. извлечения каолина из руды с 74 до 97,0%; уменьшен расход электролитов (жидкого стекла и извести), сокращен расход рабочей силы, получены новые виды ценного сырья — крупные и средние высокосортные пески для абразивной пром-сти и мелкие обогащенные пески для керамич. и стекольной пром-сти; 2) сушка каолина проводится в сушильных барабанах, имеющих в загрузочной части полки из толстого листового железа, установленные в виде винта большого шага; 3) для процеживания суспензии и очищения ее от механич. примесей применяется горизонтальное вращающееся сито; 4) для дробления каолина — сырца используется дробилка системы инженера А. С. Плоских со спирально-насаженными на валу билами; 5) механизирована резка коржей. Технич. усовершенствования в области сухого обогащения сводятся к следующему: 1) создана новая конструкция насадки сушильного барабана, увеличившая его коэфф. полезного действия; 2) улучшена конструкция центрифугальной мельницы, за счет чего

уменьшились потери каолина с песками и снизилось содержание механич. примесей в готовом продукте; 3) усовершенствован воздушный сепаратор, что ликвидировало попадание песков в готовую каолиновую продукцию. Г. М.

10404. **Определение растворимых солей в необожженной глине с помощью перколяции. Шуман, Хервег** (Bestimmung löslicher Salze im ungebrannten Ton mit Hilfe der Perkolation. Schumann Th., Herwegh C.), Ziegelindustrie, 1954, 7, № 21, 871—872; 1955, 8, № 6, 229—230 (нем.)

Описывается перколяторный метод определения растворимых солей в необожженной глине главным образом солей H_2SO_4. Для придания необожженной глине способности пропускать воду к ней добавляется тонкий порошок кварца при соотношении кварца и глины соответственно 5 : 100 или 10 : 100. Приводятся результаты испытаний. Анализируются различные точки зрения по вопросу возможности и целесообразности определения растворимых солей в необожженной глине перколяторным способом. Г. М.

10405. **Магнитные свойства изделий из глины. Манли** (Magnetic properties of clay ware products. Manley Horace), Ceramic Age, 1955, 65, № 3, 28 (англ.)

Магнитные свойства глин исследуются в археологии для установления периода происхождения глиняных изделий и при постройке магнитных лабораторий, причем для определения этих свойств используется магнетометр. Описывается природа магнитной составляющей в изделиях из глин. В процессе обжига окислы железа, карбонат коллоидального железа и его гидроокись превращаются в магнетит, обладающий магнитными свойствами. Г. М.

10406. **Способ изготовления отбеливателей из сырых глин. Бауэр** (Verfahren zur Herstellung von Bleicherden aus Rohtonen. Bauer Hilda). Пат. ГДР 5082, 27.04.54

Способ изготовления отбеливателей из необожженных глин путем обработки их к-тами характеризуется тем, что сырая глина обрабатывается сильной к-той (преимущественно HCl) при нагревании в интервале 70—80°, после чего жидкость сливается и добавляется новая порция к-ты в кол-ве, соответствующем конц-ии к-ты в удаленной жидкости. Указанная операция может повторяться несколько раз. Г. М.

10407. **Джварисские каолиноподобные и асканские бентонитовые глины как сырье для тонкой керамики. Какабадзе Н. А., Финкельштейн И. Д.** В сб.: Каолины и белые глины, М., Промстройиздат, 1955, 63—77

Джварисские глины характеризуются агрегатным характером частиц и малым содержанием тонкодисперсных фракций, слабой диспергируемостью в водн. среде, резким переходом от высокой пористости изделий к нулевой при т-рах обжига 1250—1300°, отсутствием разницы между отмученными и неотмученными пробами по составу и свойствам, повышенным содержанием SiO_2 и Fe_2O_3 и пониженным содержанием Al_2O_3 и величины п. п. п. по сравнению с украинскими каолинами. Асканские глины сильно набухают, характеризуются большой емкостью поглощения, высокими дисперсностью, связующей способностью и пластичностью. Суспензия обладает тиксотропными свойствами. Установлено, что в тонкокерамич. массах возможно применять глины Джвариси вместо обычного каолина и глины Аскана взамен пластичной глины. Из джварисских белых глин группы светложгущихся можно изготовлять облицовочные плитки без добавок по упрощенной схеме технологии произ-ва (однократный обжиг). Цветные разновидности этих глин пригодны для изготовления плиток для полов без добавки минер. красителей. Результаты работ по исследованию асканских глин проверены в заводских условиях. Г. М.

10408. **К вопросу обжига глин и каолинов во вращающейся печи. Лившиц З. А.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, 221—232

Введение пептизатора (торфяная вытяжка жидким стеклом) в каолиновый шликер снижает его влажность с 61 до 38%; введение 1,8—2% $MgCl_2$ снижает т-ру спекания каолина на 100—130°. Разработаны технологич. схемы получения каолинового шамота во вращающихся печах по мокрому и полусухому способу. Н. П.

10409. **Действие обжига на природные камни. Кислингер** (Brandeinwirkungen auf Natursteine. Kieslinger A.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, 20, № 9, 305—308 (нем.)

Описаны физ. и хим. свойства различных природных материалов, обусловливающие их изменение (растрескивание) при обжиге; тепловое расширение, изменение структуры, теплопроводность, термическая устойчивость, выделение гидратной воды, окисление закисла Fe, удаление летучих в-в. Приведен ряд характеристик для наиболее распространенных в природе минералов: кварца, полевого шпата, гранита, мрамора и др. Характер растрескивания определяется совокупностью вышеперечисленных свойств. При относительной изотропности материалов эти трещины располагаются по изотермич. поверхностям, т. е. поверхностям, расположенным между нагретой и еще не прогревшейся частью камня. В первую очередь скалываются все выдающиеся части, а также углы и кромки. Некоторые материалы, как известь, могут растрескиваться также при высоких т-рах. Подчеркивается, что пористость ряда природных материалов, напр туфов, обеспечивает их устойчивость к воздействию т-р. Способность природных камней растрескиваться при нагреве может быть использована при их обработке. А. П.

10410. **Об использовании кварцевых отходов каолинового производства в промышленности. Шебло Е. П.** В сб.: Каолины и белые глины, М., Промстройиздат, 1955, 112—120

В процессе обогащения каолина-сырца на з-дах мокрого и сухого обогащения кроме основного продукта получаются отходы SiO_2 различной крупности. Пока эти отходы мало используют и в основной массе направляют в отвалы. Однако они являются ценным минер. сырьем для стекольной, фарфоро-фаянсовой, абразивной, литейной, цементной и других отраслей пром-сти. Но для того чтобы кварцевые отходы удовлетворяли требованиям ГОСТ, они должны подвергаться обогащению. Г. М.

10411. **Электрические свойства плавленых вулканических шлаков Армянской ССР. Сообщение 1. Определение объемной электропроводности. Григорян А. Л.,** Сб. науч. тр. Ереванск политехн. ин-та, 1955, № 6, 29—35

Определение уд. объемной электропроводности образцов плавленых шлаков ариндждского и канакерского месторождений показало уменьшение их электропроводности с уменьшением содержания окислов щел. металлов. Указывается, что вулканич. шлаки могут быть применены в качестве сырья для изготовления электроизоляторов. Н. П.

10412. **Изучение Макидзонского гейзерита. Симада, Комаки** (牧園産珪華の研究. 島田欣二, 小牧高志), **窯業協會誌**, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, 62, № 700, 607—610 (япон.)

Проведены хим. и технич. исследования гейзерита, найденного в деревне Макидзоно, Кагосима. Он применяется как сырье для произ-ва стекла и огнеупоров. Быстрое образование предполагаемых кристал-

XUM

лов кристобалита происходит при 1000—1100°, т. е. на 150—200° ниже, чем у геля кремнезема или у диатомита. А. О.

10413. Машинное обогащение и гомогенизация. Хендле (Maschinelle Aufbereitung und Homogenisierung. Händle W.), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 8, 311—314 (нем.)

Рассматриваются влияния степени помола глины, т-ры воды затворения и других факторов на формовочные свойства глины и чувствительность к сушке. Е. Ш.

10414. О геологии сырьевых материалов для производства огнеупоров. Андрес (Über die Geologie der für die Herstellung feuerfester Steine geeigneten Rohstoffe. Andres), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 16, 639—640 (нем.)

Описаны условия возникновения в природе огнеупорных глин, различных типов кварцитов (кристаллич. и цементных) и углеродистых песчаников. Приведены их минералогич. и другие характеристики. А. П.

10415. Изменение физических свойств стекла со временем в области трансформации. Дуглас (Variation of the physical properties of glass with time in the transformation range. Douglas R. W.), G. E. C. Journal, 1954, **21**, № 3, 187—196 (англ.)

Дано описание теоретич. представлений о строении твердых и жидких тел: их атомной структуры, функций распределения, энтропии и их физ. свойств. На примере плавленого кварца и боросиликатного стекла дано изменение свойств со временем (термич. расширения, коэфф. преломления и вязкости). Автор подчеркивает важность разделения стеклообразующих окислов на сеткообразующие и сеткомодифицирующие и указывает на связь свойств со степенью упорядоченности атомов в структуре стекла. Н. П.

10416. Важнейшие свойства технических стекол. Маречек, Кучера (The most important properties of technical glasses. Mareček Vl., Kučera P.), Czechosl. Glass Rev., 1955, **10**, № 1—2, 33—36 (англ.)

Указывается, что важнейшими свойствами технич. стекол являются термич. прочность, хим. устойчивость, вязкость и хороший отжиг. Описан применяемый в Чехословакии метод определения термич. прочности при помощи парафина и ртути. Приводится также метод определения хим. устойчивости по потере в весе при выщелачивании стеклянного порошка. Этим путем устанавливается принадлежность стекла к одному из пяти гидролитич. классов. Описывается режим отжига и даны ф-лы для определения скорости охлаждения изделия при отжиге. В. М.

10417. Влияние химического состава на кислотоустойчивость стекол. Гастев Ю. А., Стекло и керамика, 1955, № 5, 4—6

На основании экспериментов и расчетов автор утверждает, что при обработке стекла водой на максим. глубину выщелачиваются окислы щел. металлов, значительно медленнее переходит в р-р кремневая к-та и на еще меньшую глубину выщелачиваются окислы 2-валентных металлов. При обработке стекла к-тами кремневая к-та совершенно не растворяется, а растворимость щел. и щел.-зем. окислов оказывается взаимосвязанной и зависит от кол-ва 2-валентного окисла. Это обстоятельство автор объясняет образованием в стекле хим. соединений — силикатов, сравнительно устойчивых к к-там. Н. П.

10418. Производство защитных стекол от солнца и для сварщиков. Гакль (Výroba protislunečního a svářečského skla. Hackl Karel), Sklář a keramik, 1954, **4**, № 10, 262—264 (чеш.)

Для предохранения от УФ-лучей стекло должно иметь повышенную щелочность. Его защитные свойства повышаются добавлением As, Sb, окислов металлов — Cr, 3-валентного Fe, Mn, Zn, особенно Ce и Ti. Окиси Ni и Co не оказывают никакого влияния. Защита от интенсивного излучения в видимой части спектра достигается окрашиванием стекол окислами металлов Fe, Mn, Ni и др. Защита от ИК-лучей достигается с помощью Fe_2O_3. Приводятся описание типов стекла, данные об их поглощающей способности по отношению к разным частям спектра и описание технологии произ-ва, требующего такой же тщательности, как и при произ-ве оптич. стекол. Е. С.

10419. Небьющиеся и упрочненные стекла для защитных очков. Гелиус (Unzerbrechliche und gehärtete Brillengläser. Gelius Siegfried), Z. Techn. Überwachungs-Vereines München, 1955, **7**, № 4, 105—106 (нем.)

Опыты по применению органич. стекла или стекла с органич. прослойкой вместо обычного стекла для защитных очков пока не дали положительных результатов. Более практичным оказалось применение закаленных стекол. Описываются условия закалки, оправы и испытания этих стекол. С. Т.

10420. Кристаллизация высокоглиноземистого бутылочного стекла. Главач, Льгота (Vysoce hlinitá lahvová skla s hlediska krystalisačních vlastností. Hlaváč Jan, Lhota Mirko), Sklář a keramik, 1954, **4**, № 10, 276—279 (чеш.)

В стеклах состава SiO_2 — Al_2O_3 — CaO — MgO — —Na_2O с содержанием Al_2O_3 от 8 до 12% первичной кристаллич. фазой является диопсид. Т-ра ликвидуса очень мало повышается при замене SiO_2 глиноземом и сильно—CaO·MgO; она уменьшается при замене ее Na_2O и BaO и не меняется от ZnO. Скорость кристаллизации повышается при замене SiO_2 окислами ZnO, CaO·MgO (очень быстро), незаметно от Al_2O_3 и падает от Na_2O и замены SiO_2 — BaO. Е. С.

10421. Влияние боя стекла на качество стекломассы. Клаузиус (Wpływ stłuczki na jakość masy szklanej. Klausius Bronisław), Szkło i ceramika, 1955, **6**, № 4, 67—70 (польск.)

Используемый в произ-ве стекла бой является материалом, химически неоднородным, утрачивая часто (до 0,15%) щел. окислы от действия воды. В процессе плавки он ведет себя так же, как любой материал, отличающийся от шихты по хим. составу. Поэтому применение его затрудняет гомогенизацию стекломассы и является источником пороков в стекле. Время плавки сокращается при увеличении содержания боя в шихте, но удлиняется время осветления стекломассы; этот недостаток устраняется добавлением Na_2SO_4 (при содержании боя в шихте $\leqslant$ 50%). Засыпку боя лучше всего производить после основательного перемешивания его с шихтой, причем лучше сохранять крупные размеры кусков стекла. См. также РЖХим, 1955, 29503. Е. С.

10422. Режим отжига при устранении напряжений в стекле. Эспе (Temperovací program při odstraňování pnutí skla. Espe Werner), Slaboproudý obzor, 1955, **16**, № 3, 148—154 (чеш.; резюме русс., нем., англ., франц.)

Приводится два типа кривых отжига, которые строятся на основании известных верхней и нижней т-ры отжига (точка напряжения и точка отпуска), толщины изделия и коэфф. теплового расширения: по Редстону (из 4 ч.) и по Корнингу (из 5 ч.) с разделением на 2 ч. участка медленного охлаждения. Описываются разные конструкции отжигательных печей и излучающая газовая горелка. Е. С.

10423. К вопросу о теплообмене в стекловаренной печи. Гинзбург Д. Б., Терман В. Б., Поляк Б. И., Карпиловский Л. П., Кролль Е. Б., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1954, № 19, 211—222

При помощи термозонда эксперим. исследовано поле тепловых напряжений и направление тепловых потоков в зонах варки и осветления регенеративной стекловаренной печи непрерывного действия, отапливаемой мазутом. Отмечено, что показания термозонда подтверждают имеющиеся представления о движении стекломассы (С) в бассейне и распределении т-р в шихте и С. Установлено, что степень черноты мазутного факела значительно ниже принимаемой обычно, поэтому определение кол-ва тепла, передаваемого шихте и С, по ф-лам теплообмена является ошибочным. Т-ру газа в печи следует находить по т-ре кладки, которая измеряется при помощи спец. аппаратуры. В выработочной части бассейна печи результирующий тепловой поток направлен от свода к С, что свидетельствует о наличии там неучитываемых затрат тепла. А. Р.

10424. Теоретическое определение оптимального размера протока стекловаренной ванной печи. Н а р у с э （ガラス用タンク窯のスロートの適正寸法に關する理論的考察. 成瀬省），**窯業協會誌**, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 694, 253—258 (япон.; резюме англ.)

Выведена следующая ф-ла для определения оптимальной высоты протока стекловаренной ванной печи: $f^{1/4}h_{опт} = 2{,}88\ (W \cdot \eta \cdot l / \rho_0 \cdot \rho \cdot b \cdot g \cdot k\Delta\theta)^{1/4}$, где f — поправочный коэфф., учитывающий влияние на конвекционный поток трения о стенки; $h_{опт}$ — оптимальная высота протока в *см*; W — скорость выработки стекла в *г/сек*; η — вязкость стекла при высокой т-ре в *г/см сек*; l — длина протока в *см*; ρ_0 — уд. вес стекла в *г/см*^{3}; ρ — уд. вес стекломассы при высокой т-ре в *г/см*^{3}; b — ширина протока в *см*; g — ускорение силы тяжести в *см/сек*^{2}; k — средний коэфф. термич. объемного расширения стекла в *см*^{3}/*см*^{3} *град*; $\Delta\theta$ — разность т-р между варочной и выработочной сторонами промежуточной стенки (протока). Установлено, что скорость стекломассы через проток почти целиком определяется высотой протока и мало зависит от его ширины и скорости выработки стекла. Значения оптимальной высоты протока, вычисленные по выведенной ф-ле, получаются более низкими, чем взятые по практич. данным. Г. Ф.

10425. Охлаждение кладки ванных печей. Ш т е р б а (Chlazení vanových kamenů. Štěrba Antonín), Sklář a keramik, 1955, 5, № 4, 79—81 (чеш.)

Выясняются условия теплопередачи при охлаждении печей и приводится методика расчета воздушного охлаждения. Охлаждение водой производится с помощью каналов из жести с поперечным сечением (40—60)×10 *см*, воздушное охлаждение — с помощью вентилятора или нагнетанием воздуха под жестяной кожух, которым обкладывается печь или через ряд сопел и другими способами. Е. С.

10426. О практических выводах разделения ванной печи в газовой зоне. П е н а - Д е - К а с т р о (Remarks of a practical nature on aerial division of a glass tank. P e n a D e C a s t r o, J u a n E r n e s t o), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 1, 9—11 (англ.)

Дан анализ влияния распределения т-ры по длине печи на варку стекла и на характер термич. потоков в ванной печи. Указано, что разделительный экран в газовой зоне печи вызывает падение т-ры на поверхности стекломассы до 68—75° вместо 50—55°. Это обусловливает образование возвратных потоков от разделительного экрана в сторону варки и выработки, причем турбулентный характер потоков является причиной появления большого количества пузырей в стекломассе и в стеклоизделиях. См. также РЖХим, 1954, 31233. Н. П.

10427. Изучение опыта работы машин ВВС на высоких скоростях на Бытошевском и Чагодощенском стеклозаводах. О р л о в а М. П., С е с о р о в а В. Н., Т ы к а ч и н с к и й И. Д., Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 9, 1—21

Представлен опыт работы Бытошевского и Чагодощенского стеклозаводов на высоких скоростях вытягивания стеклоленты на машинах ВВС. На Бытошевском з-де варка стекла ведется в ванной печи с секционными рекуператорами. Сырье местное, соотношение сода и сульфат 68 : 32. Приводится характеристика распределения т-р по длине печи и технич. показатели работы печи. Повышение скорости вытягивания было достигнуто благодаря: 1. Увеличению содержания MgO за счет снижения CaO и уменьшению содержания щелочей за счет увеличения SiO_2. Рекомендуется увеличить содержание Al_2O_3 до 1,8% за счет снижения CaO для улучшения выработочных свойств стекла (высокая вязкость, низкая т-ра верхнего предела кристаллизации, повышенная хим. стойкость). 2. Улучшению конструкции лодочки. 3. Интенсификации охлаждения ленты за счет установки плоских дополнительных холодильников. Изучение условий работы Чагодощенского з-да производилось на печи, отапливаемой генераторным газом. Шихта состоит из соды, сульфата и содо-поташной смеси в соотношении 23 : 35 : 42. Для достижения более высоких скоростей рекомендуется соблюдать стабильность температурных режимов как ванной печи, так и каналов и устранять нарушения материального режима питания печи. Анализируется работа машин ВВС. Рекомендуется для повышения скорости вытягивания стекломассы увеличить ее дебит, ускорить процесс формования луковицы, создать изотермию в процессе формования и охлаждения ленты и стабилизировать режим выработки. Г. М.

10428. Стеклянное волокно. К о х [Fibre glass (textile glass filaments). K o c h P. A.], Fibres, 1954, **15**, № 10, 339—342 (англ.)

Классификация и номенклатура стеклянных волокон, выпускаемых в США, Канаде, Германии, Швейцарии, Франции, Италии и Японии. История развития и способы произ-ва стеклянных волокон, хим. и физ. свойства, области применения, основные патенты. Библ. 90 назв. П. Ч.

10429. Промышленность стеклянного волокна во Франции. М а р л ь (L'industrie du verre textile en France. M a r l e F r é d é r i c), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 4, 791—792 (франц.)

Обзор произ-ва стеклянного волокна во Франции, получаемого в двух видах: «сильон» — непрерывная нить и «верран» — штапельное волокно. С. Б.

10430. О применении статистического метода для контроля производства сортовой посуды. Л е н е р т (Zur Anwendung statistischer Verfahren in der Hohlglasindustrie. L e h n e r t L. H.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1954, **87**, № 23, 565—568; № 24, 589—593 (нем.)

Приведены примеры. ф-лы, расчеты и графики, позволяющие контролировать качество полых стеклянных изделий (сопротивляемость внутреннему давлению, температуроустойчивость, плотность и др.), путем применения статистич. методов. С. И.

10431. Проект правил технической эксплуатации газогенераторных станций стекольных заводов. К у т у к о в С. С., У д о в е н к о Н. Г., Науч.-техн. информ. бюлл. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1954, № 4, 26—50

Проект включает следующие разделы по газогенераторным станциям, работающим на твердом топливе: характеристика газогенераторной станции и виды газогенераторных установок; требования, предъявляемые к газогенераторным установкам; неисправности в ра-

боте и меры их устранения; правила обслуживания установки, включая обязанности соответствующего персонала; уход за оборудованием, профилактика и капитальный ремонт; контроль работы газостанции; техника безопасности, охрана труда и противопожарные мероприятия. С И.

10432. **Разработка технологии изготовления сурьмяного рубина и изучение его свойств.** Томилина Т. М., Сб. науч. работ Белорус. политехн. ин-та, 1955, № 47, 47—53

См. РЖХим, 1954, 33083.

10433. **Изучение напряжений между эмалью и железом в зависимости от их физических свойств.** Уолтон (Study of strains between enamel and iron as related to physical properties of each. Walton J. D., Jr), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 3, 153—160 (англ.)

Дано краткое описание методов, применяемых для определения напряжений между эмалью и железом. З. С.

10434. **Эмалированные изделия.** Запытовский (Wyroby emaliowane. Zapytowski Bronisław), Wiadom. hutn., 1953, **9**, № 10, 14—18 (польск.)

10435. **Матовые эмали.**— (Les émaux mats.—), Ind. céram., 1955, № 461, 25—27 (франц.)

Приводится состав фритты, дающей с обычными добавками хорошие матовые как бесцветные, так и окрашенные эмали. С. Т.

10436. **О применении огнеупорных окислов Al_2O_3 и SiO_2 для устранения дефектов в эмали, вызванных газами.** Район (An evaluation of the use of the refractory oxides Al_2O_3 and SiO_2 in eliminating a gas-produced enamel defect. Rion Richard G.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 1, 16—20 (англ.)

Увеличенная мельничная добавка технич. глинозема (Г) и кремнезема (в виде кремня) (К) как при раздельном, так и совместном введении в грунт не устраняет полностью вторичного вскипания, но имеется узкая область соотношений этих окислов, в которой наблюдается миним. склонность к указанному дефекту. При этом К действует эффективнее, чем Г. Совместное введение Г и К в кол-ве 20% и более при отношении Г : К $>$ 40 : 60 способствует уменьшению склонности к появлению «рыбьей чешуи». Г резко, а К незначительно повышает тугоплавкость грунта. К не изменяет характера распределения газовой фазы в покрытии, тогда как Г, уменьшая кол-во пузырьков, одновременно несколько увеличивает их размеры. На сцепление грунта с металлом введение этих добавок не влияет. З. С.

10437. **Способ определения меди в вытяжках из эмалей.** Петцольд (Verfahren zur Kupferbestimmung in Emailauskochungen. Petzold Armin), Silikattechnik, 1954, **5**, № 4, 157—158 (нем.)

Колориметрич. метод определения меди основан на образовании окрашенного в зеленый цвет комплекса при р-ции Cu^{2+} с роданистым аммонием и пиридином. Указанный комплекс извлекается хлороформом, после чего производится сравнение со стандартным р-ром. Метод предлагается для контроля эмалированной посуды. Анализу подвергается вытяжка, полученная обработкой эмалевого покрытия 4%-ным р-ром уксусной к-ты. З. С.

10438. **Испытание эмалевых покрытий.** Франке (Prüfen von Emailbezügen. Franke Ernst A.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 6, 213—216 (нем.; резюме англ., франц.)

Приводится описание методов испытания эмалевых покрытий на наличие трещин, пузырей, напряжений, на термо-и атмосферостойкость, на сопротивление царапанию и склонность к отколам. З. С.

10439. **Обжиг глазурованных керамических труб в кольцевой печи.** Бабак Н., Черняк П., Строит. материалы, 1955, № 4, 33—34

Разработан новый метод обжига глазурованных керамич. труб в кольцевых печах, по которому наряду с трубами в пространстве печи обжигается специально изготовленный брикет. При садке изделий в местах, где в своде печи расположены топливные трубочки, из брикета укладываются в елку колодцы, а глазурованные трубы загружаются между ними в 2 яруса. Тем самым исключается возможность соприкосновения глазурованной поверхности труб с топливом и ошлакованность их поверхности. Г. М.

10440. **От карьера до изделия. Стадии производства керамической посуды. I. Обработка сырых материалов. II. Процессы оформления. III. Сушка и бисквитный обжиг. IV. Глазурование и раскраска. V. Методы декорирования.** Хаббал (From quarry to counter. Stages in the making of pottery. I. Preparation of raw materials. II. Shaping processes. III. Drying and biscuit firing. IV. Glazing and decorating. V. Methods of decorating. Hubball Peter), Pottery and Glass, 1953, **31**, № 10, 286—291; № 11, 322—326; № 12, 350—353; 1954, **32**, № 1, 8—11; № 2, 32—35 (англ.)

Краткое описание процесса изготовления керамич. масс и оборудования массозаготовительных цехов, а также применяемой аппаратуры для формования чашек и плоских изделий. Из новых видов оборудования описываются: многогнездный полуавтомат для приставки к чашкам ручек и их подбивки губкой, производительность которого составляет 18 чашек в минуту; новый смеситель с вакуумированием для гипсового шликера и щеточная чистильная машинка для чашек. Приводится описание сушки, обжига в круглых периодич. электрич. туннельных печах. Даются элементарные сведения по глазурованию и украшению гончарных и каменных изделий методом ангобирования. Кратко описываются ручная живопись, печать с медной доски, многоцветная печать с камня и через шелковое полотно. С. Т.

10441. **Низкотемпературное спекание TiO_2 для керамических конденсаторов.** Рамамурти, Ганапатхи, Саран (Low-temperature sintering of titanium dioxide for ceramic capacitors. Ramamurti T. V., Ganapathy C. V., Saran Shiv), Nature, 1954, **174**, № 4443, 1187 (англ.)

Установлено, что при использовании низкотемпературного спекания TiO_2 (1100°) и ее активного состояния (исходная форма — рутил с преобладающим размером частиц 1—5 μ) могут быть получены керамич. материалы с исключительными диэлектрич. свойствами. Обжиг в нейтр. и восстановительной средах дали идентичные результаты. Указаны характеристики материалов водопоглощение 0,01%, диэлектрич. постоянная 110. Г. М.

10442. **Керамические диэлектрики на основе двуокиси титана с примесью солей свинца.** Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Тр. н.-и. физ.-матем. ин-та Ростовск.-н/Д. ун-та, 1955, **27**, № 6, 67—71

Изучены диэлектрич. свойства при частоте $1{,}5 \cdot 10^6$ *гц* спеченных образцов из TiO_2 с добавками ванадата, фосфата и пироморфита Pb. Найдено, что малые присадки указанных соединений Pb к TiO_2 увеличивают значение ε, снижают т-ру спекания масс. И. З.

10443. **Керамические материалы и их пригодность для химической промышленности.** Андерс (Keramische Werkstoffe und deren Geeignetheit für die chemische Industrie. Anders Heinz), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1955, **88**, № 13, 290—291 (нем.)

Описываются условия применения керамич. материалов для изготовления аппаратуры, предназначаемой для высокотемпературных процессов. Отмечается, что для надежной службы аппаратуры необходимо добиваться снижения внутренних напряжений, возникающих в процессе обжига, причем рекомендуется при изготовлении аппаратуры применять наиболее простые конфигурации, по возможности округлого профиля. Г. М.

10444. **Неметаллические конструкционные материалы. Слёйс** (Non-metallieke constructiematerialen. Sluis K. G. H. van), Chemische courant, 1955, 54, № 1737, 20—24 (голл.)

Описана кислотоупорная керамика (КК) и ее применение. Указывается, что допустимая разность т-р, составляющая для обычной КК 40°, может быть повышена до 150° подбором состава керамич. массы. Для равномерного распределения давления на пол установки из КК большого веса следует ставить на резиновую подкладку или слой песка. К. Г.

10445. **О некоторых физико-химических свойствах шлаков медной плавки. Аванесян Т. Г., Оганесян А. С.,** Сб. науч. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1955, № 6, 117—120

Приводятся результаты исследования по возможному использованию шлаков (Ш) Cu-плавки для произ-ва каменных литых изделий. Ш, образующиеся при плавке сульфидных Cu-руд, содержат Cu_2S и FeS, наличие которых резко снижает физ.-механич. свойства Ш, что препятствует их промышленному применению. Производились опытные плавки Ш с целью частичного восстановления окислов Fe до различного остаточного содержания Fe_2O_3. Литые образцы подвергались кристаллизации при 920—950°. Опыты показали, что содержание 17—28% Fe_2O_3 не оказывает влияния на кристаллизацию. Присадка небольшого кол-ва хромистого железняка благоприятствует кристаллизации. После соответствующей обработки Ш Cu-плавки можно использовать как исходное сырье в произ-ве кислотоупорных изделий. Б. У.

10446. **Кислотоупорные керамические изделия для химической промышленности.**— (Zuurbestendio aardewerk als werkstof in de chemische en zuurverwerkende industrie.—), Chem. en pharmac. techn., 1954, 9, № 13, 195—197 (голл.)

Глазурованные керамические кислотоупорные изделия обладают стойкостью во всех к-тах, кроме HF, они устойчивы как при высоких т-рах, так и при резких температурных изменениях и отличаются высокой прочностью на изгиб, растяжение и сжатие. Благодаря этому они находят широкое применение в хим., фармацевтической, текстильной отраслях пром-сти и для других целей. Приведен ряд примеров применения этих изделий. С. Х.

10447. **Испытание препарата КМЦ в фарфоровых массах. Юрьева Е. А.,** Тр. Гос. н.-и. керам. ин-та, 1955, № 1, 3—12

Для повышения прочности фарфоровых изделий в воздушно-сухом состоянии рекомендуется вводить в формовочную смесь препарат КМЦ (карбоксилметилцеллюлоза) в кол-ве 0,3—0,5% из расчета на сухую массу. И. З.

10448. **Литье фарфоровых остеклованных изделий. Кули** (Vitrified chinaware casting. Cooley Robert E., Jr), Ceramic Age, 1954, **63**, № 2, 26—27 (англ.)

Описаны способы шликерного литья фарфоровых деталей, напр. ручек для чашек. Рекомендуется применять шликер с уд. весом от 1,7 до 1,8, а в качестве электролитов — смесь силиката Na и соды в соотношении 1 : 3, 2, а также добавки органич. дефлокулирующих реагентов. Соотношение между весовым кол-вом силиката Na и органич. реагента должно быть 1,1, при общем содержании их в шликере 2%. См. также РЖХим, 1955, 16961. А. П.

10449. **О правильном обжиге фарфоровых изделий. Василев П. С.** (За правилно изпалване на порцелановите изделия. П. С. Василев), Лека промишленост, 1955, 4, № 6, 29—30 (болг.)

10450. **Керамические печи для обжига фарфора. Копка** (Keramické pece pro pálení porcelánu. Kopka Gustav), Sklář a keramik, 1955, 5, № 6, 132—135 (чеш.)

Методика расчета теплового баланса, классификация печей, расчет производительности. Е. С.

10451. **Электрические печи в керамической промышленности. Бухкремер** (Elektro-Öfen in der keramischen Industrie. Buchkremer Rudolf), Keram. Z, 1954, 6, № 4, 155—159 (нем.)

Дается детальная физ.-хим. характеристика процесса обжига разнообразных керамич. изделий. Приводится таблица сопоставления результатов испытаний конусов Зегера при различных т-рах. Электрич. обжигательные печи рассматриваются как периодич., так и непрерывные. Из периодич. печей представляют интерес камерные печи с полезным объемом в 1 $м^3$ для обжига художественных керамических изделий. Отмечается, что в настоящее время печи со спиральными нагревателями вследствие своей экономичности вытеснили в пром-сти стержненагревательные печи. Приведены сравнительные характеристики работы камерных печей со спиральными и стержневыми нагревателями. Наиболее экономичны печи со спиральными нагревателями: расход тока 500—550 *квт-ч* при времени обжига 9—10 час. Из печей со стержневыми нагревателями более экономичны со стержнями с утолщенным концом: расход тока 650—700 *квт-ч* при времени обжига 8 час. При полезном объеме обжигательных печей более 5$м^3$ следует переходить на тоннельные печи. Электрич. тоннельные печи даже при стоимости тепловой энергии на 30% больше, чем для газовых, экономнее последних, так как дают более качеств. обжиг. Из спец. вопросов работы тоннельных печей рассматриваются: влияние действия на спирали паров летучих глазурей, содержащих бор и свинец; рекомендуется при т-рах до 1200° применять прочно вставленные спирали, а выше 1200° — съемные; разбирается на практич. примерах диаграмма баланса мощности электрич. тоннельной печи, и показывается, что наиболее экономичными условиями является работа печи при времени обжига в 12 час., что обеспечивает к. п. д. ~60% против обычного его значения 42%. В. К.

10452. **Конструктивные особенности туннельной печи. Браверман М. Е., Качалова А. П.,** Стекло и керамика, 1955, № 5, 28—30

Описывается туннельная печь для обжига керамич. и огнеупорных изделий, обладающая рядом преимуществ по сравнению с туннельными печами обычного типа. В этой печи конструкция позволяет сократить расход огнеупоров, использовать отходы, ускорить строительство и уменьшать теплопотери. Кроме того, примененная система подогрева воздуха позволяет уменьшить расход топлива, получить более высокие т-ры в печи и сократить сечение дымоотводящих устройств. М. С.

10453. **Строительная керамика. Эссе** (Ceramika budowlana. Esse Feliks), Mater. budowl., 1954, 9, № 11, 284—292 (польск.)

Обзор польской керамич. пром-сти. Предлагаются мероприятия по увеличению в 1960 г. произ-ва кирпича до 3,5 млрд. штук, огнеупоров на 100%, тонкой керамики на 80% и различных изделий (канализационные трубы, облицовочные плиты и т. п.) на 300%. Ука-

зывается на необходимость модернизации технологич. процессов, улучшения качества и освоения произ-ва новых керамич. изделий. Е. А.

10454. Об анализе глин для производства кирпича (1 часть). Мертен (Über Erkenntnis- und Gebrauchswert von Tonanalysen für Ziegeleien (1. Teil). Merten Th. F.), Ziegelindustrie, 1954, **7**, № 18, 711—717 (нем.)

Отмечается значение всестороннего изучения сырья для современного механизированного произ-ва кирпича. Кроме классич. методов анализа — хим. и рационального, рекомендуется применять также новые методы — спектрографич., фотометрич., флуоресцентный и капельный. Для более полной характеристики глин следует использовать методы дифференциального термич. анализа и дилатометрический; исследование структуры производить рентгеновским и микроскопич. методами. Для определения дисперсности применять седиментационный анализ. Необходимо также определять содержание «глинистого в-ва» и аморфной части глин. Описано большинство из вышеуказанных методов и приводятся схемы анализов. А. П.

10455. Опыты сухого прессования в кирпичной промышленности. Крюгер (Erfahrungen beim Trockenpressen in der Ziegelindustrie. Krüger Willy), Silikattechnik, 1955, **6**, № 7, 310 (нем.)

В качестве сырья использовался плохо формующийся в пластичном состоянии мергель с примесями кварца, доломита, известняка и глины при содержании Al_2O_3 12%. Установлено, что формоваться прессованием могут любые глины при соответствующем выборе помольных агрегатов. Рекомендуется применять мельницы ударного действия. При сухой погоде глина дробится во влажном состоянии, при сырой после предварительной подсушки. Удовлетворительное прессование достигается при условии хорошего удаления воздуха и равномерного распределения давления. Приводится сравнительная оценка прессов, применяемых для сухого прессования. Отмечается, что переход на новый метод работы связан с незначительными затратами и является наиболее выгодным для кирпичных з-дов, работающих на сухой сланцевой глине. Г. М.

10456. Задачи научных исследований в области технологии кирпичного производства. Ширгал (Úkoly cihlářského technologického výzkumu. Šírhal H.), Stavivo, 1955, **33**, № 7, 222—225 (чеш.; резюме русс., нем.)

Н.-и. ин-т строительных материалов в Брно (отдел технологии кирпичного произ-ва) занимается разработкой следующих вопросов: повышение производительности сушилок (искусств. и природная сушка); сухое и полусухое прессование изделий, технология произ-ва керамич. блоков и крупных фасонных изделий, в том числе многодырчатых; запрессовка топлива в массу и применение глин из промежуточных пластов угольных месторождений; произ-во керамич. строительных деталей для стен и перекрытий; произ-во легковесных изделий (расширяющиеся массы, керамзит); повышение качества в произ-ве черепицы; вопросы экономики кирпичного произ-ва; использование низкосортного топлива; улучшение конструкции рабочего пространства печей; классификация чехословацких кирпичных глин. Е. С.

10457. DIN 52103 C для испытания морозостойкости изделий из грубой керамики. Зоммер (DIN 52103 C als Frostbeständigkeitsprüfnorm für grobkeramische Erzeugnisse? Sommer Walter), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 14, 549—550 (нем.)

Обсуждается предложенный Брейером метод испытания морозостойкости по DIN 52103 C для изделий из грубой керамики и в особенности для черепицы. Отмечается, что этот метод, пригодный для испытаний природных продуктов, не может быть использован для изделий грубой керамики, так как отбракованные изделия оказались достаточно морозостойкими на практике. Несмотря на это, метод испытания морозостойкости по DIN 52103 C можно считать важным вспомогательным критерием для характеристики морозостойкости при учете других факторов, влияющих на свойства получаемых изделий (условия обжига, водоотдачи, структурные особенности кирпича, специфика службы и т. д.). Приводятся практич. данные исследований по проверке метода, проведенных Томасом, Раубенбергом и н.-и. ин-том в Эссене. Эти данные показывают, что на основании только одних значений коэфф. насыщения нельзя дать полноценного заключения относительно морозостойкости. Г. М.

10458. Исследование процессов охлаждения в туннельных печах для обжига строительного кирпича. Лебедев А. П., Сб. науч. тр. Белорус. политехн. ин-та, 1954, № 44 (6), 316—325

Исследовано теоретич. движение воздуха в зоне охлаждения печи и получены зависимости для определения гидравлич. сопротивления зоны и перепада давления на высоте садки, а также выражение для вычисления необходимого расхода воздуха. При этом обнаружено, что во внутренних каналах садки, движение охлаждающего воздуха является ламинарным ($Re = 200—2000$), а в боковых каналах турбулентным ($Re > 10\,000$). При совместном решении ур-ний теплоотдачи и теплового баланса с учетом технологич. требований (допустимые напряжения в кирпиче) выведена ф-ла для определения длины зоны охлаждения. Указанные теоретич. положения проверены экспериментально на действующей печи в 3 вариантах и получено удовлетворительное совпадение данных расчета и результатов опыта. Предложена более эффективная система садки, обеспечивающая качеств. и интенсивное охлаждение изделий в туннельных печах при обжиге строительного кирпича. М. С.

10459. Современные прессы для труб. Греф (Moderne Steinzeug-Röhrenpressen. Gräf E.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 4, 104—108 (нем.)

Приводится обзор современных трубчатых прессов с вакуумом и без вакуума, применяемых в гончарной пром-сти. Существуют прессы для вертикального вытягивания труб с диаметром мундштука 300, 450, 500, 600 и 800 *мм*. Описывается устройство прессов, а также разбирается вопрос предварительной обработки массы для получения однородной качественной заготовки в полуфабрикате. Г. М.

10460. Исследование способов повышения качества пористых войлочных плит. Плонский (Badania nad poprawą jakości płyt pilśniowych porowatych. Płoński Wł.), Przegl. budowl., 1954, **26**, № 10, 331—333 (польск.)

Приводятся результаты опытов по уменьшению водопоглощения и повышению грибостойкости и огнестойкости войлочных термоизоляционных плит. Замена канифольных, парафиновых эмульсий, применяемых в качестве добавки к плитам, битумной эмульсией, изготовленной в коллоидальной мельнице с помощью натриевого канифольного мыла в качестве эмульгатора, уменьшило водопоглощение плит со 100 до 50%. Применявшиеся в опытах общеизвестные антисептики и антипирины положительных результатов не дали. Е. А.

10461. Производство глиноземистых огнеупоров (40—62% Al_2O_3). Синянский, Бырлоджану (Fabricarea refractarelor aluminoase (40—62% Al_2O_3). Siniansky V., Bîrlogeanu C.), Rev. chim., 1955, **6**, № 4, 193—201 (рум.; резюме русс.)

Описаны результаты работ, проведенных с целью уточнения технич. процесса получения глиноземистых огнеупоров из местных низкокачественных огнеупорных глин их обогащением Al_2O_3, добавляемого в виде глинозема или огнеупорного боксита с содержанием $Fe_2O_3 < 8\%$ в кол-ве 40—62%. Установлено, что прибавление Al_2O_3 должно производиться таким образом, чтобы в процессе обжига глин образовалась огнеупорная основа в виде муллита $3\ Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$, чему способствует тонкое мокрое измельчение исходных материалов до размеров, не превышающих 0,088 *мм*, и тщательное перемешивание компонентов. Т-ра обжига обогащенных шамотов зависит от содержания Al_2O_3: при 40—46% Al_2O_3 рекомендуется 1450°; при 47—54% 1500° и 55—62% Al_2O_3 1600°. На основе проделанной работы, а также практ. опыта, дается схема технологич. процесса произ-ва высококачественного шамота во вращающейся печи мокрым методом, который является наиболее экономичным. Я. М.

10462. **Опытное производство шпинельных огнеупоров из боксита и магнезии, полученной из морской воды. Ямагути, Сибацудзи** (ボーキサイトと海水マグネシアとによるスピネル耐火物の試製研究. 山口悟郎, 芝辻正弘), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 691, 21—23 (япон.)

Боксит смешивается с магнезией, полученной из морской воды в соотношении $MgO : (Al_2O_3 + Fe_2O_3) = (0{,}8—1{,}2) : 1{,}13$ и смесь обжигается при 1350° в течение 1 часа. Проведены рентгенографич. и микроскопич. исследования образцов, обожженных при 1420—1450° в течение 1 часа. Огнеупорность 1880°. Основной образующийся минерал $MgO(Al, Fe)_2O_3$. И. З.

10463. **Разработка метода производства хромитово-магнезитовых изделий. Сатчек** (Opracowanie metody produkcji wyrobów chromitowo-magnezytowych. Satczek Z.), Prace inst. Min-wa hutn., 1954, **6**, № 5, 235—238 (польск.; резюме русс., англ., франц.)

Из состава богатой (47%) и бедной (39%) хромитовых руд и австрийского магнезита получены изделия, выдерживающие свыше 30 теплосмен. Крупность зерна магнезита 0—0,5 *мм* и зерна хромита 0—5 *мм*, влажность $\sim 3\%$, давление при формовании 1000 *кг/см*^{2}, а т-ра обжига $\sim 1550°$. Предварительный обжиг хромита при 1550° не влиял на качество изделий. Применение добавок из боя изделий способствовало повышению огнеупорности, но увеличило пористость и хрупкость изделий. Добавка 1—5% Al_2O_3 с 2% каустич. магнезита или серпентина или CaO отрицательно влияла на термич. стойкость, а добавка 5% серпентина совсем не влияла на свойства изделий. Е. С.

10464. **Влияние минерализаторов на доломитовый клинкер из крупных зерен доломита. Санада, Миясава** (粗粒燒成ドロマイトクリンカーに及ぼす燒結劑の影響. 眞田義彰, 宮沢清), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 706, 102—104 (япон.; резюме англ.)

Исследованиями установлено: 1) степень ошлаковывания доломитового клинкера замедляется минерализатором, содержащим Fe_2O_3 и TiO_2, но не SiO_2; 2) TiO_2 и MgO оказывают хорошее влияние в приобретении стойкости против ошлаковывания; 3) доломитовый клинкер, покрытый смесью Fe_2O_3 и магнезита, ошлаковывался в меньшей степени, чем клинкер, покрытый лишь Fe_2O_3; 4) защита против ошлаковывания возможна покрытием клинкера слоем состава, в котором соотношение между $Fe_2O_3 : MgO \geqslant 1$; для более богатого магнезией клинкера нужна защита в два слоя: перед нанесением вышеуказанного слоя клинкер покрывают слоем MgO с большим содержанием Fe_2O_3. П. З.

10465. **Водостойкий доломитовый клинкер. Санада, Миясава** (不消化ドロマイトクリンカーに關する研究. 眞田義彰, 宮沢清), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 702, 717—719 (япон.)

Определялись свойства образцов из доломитового клинкера, обожженных при 1450—1500°. Смеси из 95—99% доломита, 0—1% SiO_2, 2—4% Fe_2O_3 дают хороший материал для вращающихся печей. Быстро охлажденный клинкер обладает худшим сопротивлением гашению, чем медленно охлажденный. И. З.

10466. **Новые основные огнеупорные материалы.** (Nowe zasadowe wyroby ogniotrwałe. S. T.), Wiadom. hutn., 1954, **10**, № 11, 330—332 (польск.)

В силу своего хим. состава и физ.-хим. свойств магнезитово-доломитовые (МД) материалы обладают такой же термич. стойкостью и сопротивлением действию расплавленной стали, как магнезитовые изделия, отличаясь от них только цветом. Они могут применяться в сталеплавильных и нагревательных печах во всех случаях, где применяются магнезитовые огнеупоры. Необходимо избегать соприкосновения их с кислыми огнеупорами. От кладки они должны отделяться магнезитовой или хромо-магнезитовой прослойкой не тоньше 150 *мм*. Кладка производится на связке из магнезита, стабилизованного доломита или смеси обоих, возможно более мелкого зернового состава. Эти же материалы (но не форстерит) должны использоваться для заправок и защитных покрытий на кладке из магнезитово-доломитовых материалов. Е. С.

10467. **Разработка технологии производства керамических спеков. Залеский** (Opracowanie technologii wytwarzania spieków ceramicznych. Zaleski Kazimierz), Przegl. mech., 1954, **13**, № 12 (Biul. Inform. 100S), str. 1 (польск.)

Под названием керамических «спеков» понимаются спекшиеся изделия из глинозема: термокорунд, плавленый корунд и т. п. На базе глинозема с добавлением небольших кол-в других компонентов получен материал T, пригодный для резания чугуна и материал G, также пригодный для резания стали. Е. С.

10468. **Исследование низкообожженного шамота в производстве шамотных огнеупоров. Герасимов** (Изследване върху употребата на нискоизпечен шамот при производството на шамотови огнеупори. Герасимов Енчо А.), Тежка промишленост, 1955, **4**, № 4, 47—50 (болг.)

Исследовано влияние низкообожженного шамота на свойства шамотных огнеупорных изделий из болгарского сырья (белая и серая глины Плевненского месторождения, каолины Сеновского и Жобленского месторождений). Обжиг производился в печах ИК-135 при 1350°. Приводятся экономич. преимущества метода: уменьшение кол-ва топлива и увеличение производительности дробилок. Метод можно применить как при мокрой формовке, так и при сухом прессовании шамотных огнеупоров. Ц. Г.

10469. **Производство изоляционных шамотных изделий. Павловский** (Produkcja izolacyjnych wyrobów szamotowych metodą wywiązywania gazu. Pawłowski S.), Prace inst. Min-wa hutn., 1954, № 6, 295—304 (польск.; резюме русс., англ., франц.)

Разработан метод произ-ва изоляционных пористых шамотных (легковесных) изделий, основанный на хим. р-ции в результате действия р-ра H_2SO_4 на $CaMg(CO_3)_2$. Наилучшие свойства изделий получаются при следующем составе массы: 8 ч. шамота (величина зерен $< 0{,}2—0{,}5$ *мм*), 2 ч. глины (величина зерен $< 0{,}2$ *мм*),

6,3 ч. 2%-ного р-ра H_2SO_4, 0,28 ч. доломита (величина зерен > 0,1 *мм*) и 0,6 ч. гипса в качестве стабилизатора. Изделия, полученные из приведенной массы, обладали свойствами: об. в. 0,65—0,70 *г/см³*, пористость 70—75% и предел прочности при сжатии 10—15 *кг/см²*. Полученные изделия работают надежно при 1200°. П. З.

10470. Обмазки и мертели для кладки из легковесного динаса. Кайнарский И. С., Гетман И. А., Романченко К. Г., Огнеупоры, 1955, № 2, 51—56

Испытывались смеси в различном количественном соотношении и разного зернового состава из овручского кварцита, боя динаса, сарановского хромита, водолажского кварцевого песка и часов-ярской глины; в качестве добавок использовались растворимое стекло и тонкомолотое натриево-известковое (оконное) стекло. Исследовалась привариваемость обмазок к легковесу при разных т-рах обжига, с последующей проверкой на кладке из легковесного динаса в газокамерных и нагревательных печах. Рекомендована рецептура обмазок и мертелей, состоящая из 90—92% боя динасового и 10—8% глины пластичной, низкоспекающейся со следующим зерновым составом: > 1,5 *мм* ⩽ 5%, 1,5—1,0 *мм* 10—16%, 1—0,088 *мм* 56—50%, <0,088 *мм* ⩽ 30%. М. С.

10471. Механизм адгезии керамики к металлу. Адгезия молибдена к глиноземной керамике. Пинкус (Mechanism of ceramic-to-metal adherence. Pincus A. G.), Ceramic Age, 1954, **63**, № 3, 16—20, 30—33 (англ.)

Слой металлич. Mo на керамике получался вжиганием металлич. порошка или использованием MoO_3 в атмосфере водорода. Адгезия металлич. Mo происходит при повышенных т-рах, когда возможна диссоциация окислов, входящих в керамику, что проявляется в потере веса металлизуемого образца. При применении MoO_3 адгезия имеет место при более низкой т-ре, так как MoO_3 плавится и реагирует с керамикой прежде, чем она восстановится в металл. Для прочного спая Mo с глиноземом необходимо: наличие в месте спая некоторого кол-ва MoO_3, наличие хим. р-ции между окисью металла и керамикой с образованием промежуточного слоя, через который происходит связь металла с керамикой. Трудности достижения плотного спая состоят в том, что поверхность металла со стороны, соприкасающейся с керамикой, должна быть окислена, а с внешней стороны должна оставаться металлич. для того, чтобы она могла смачиваться припоем. С. Т.

10472. Резцы с металлизированными керамическими пластинками. Иоффе М. М., Абрамсон Т. И., Белостоцкая Л. А., Технол. трансп. машиностр., 1955, № 1, 6—12

Описаны опыты по металлизации корундовых пластинок с целью их припаивания к металлич. державке резца. Удовлетворительные результаты получены при вжигании в керамику слоя пасты состава (в вес. ч.): Bi_2O_3 3—5, глазури № 6 (Дулевского з-да) 2—3, CuO 92—95, замещенной на 5%-ном р-ре целлулоида в амилацетате. Вжигание производилось сначала в окислительной среде при 1100° в течение 20 мин., а затем в среде сухого H_2 при 800—850°. Прочность напайки на сдвиг 300—350 *кг/см²*. Лучшие результаты получены при металлизации Cu с флюсом, содержащим гидрид Ti. На поверхность пластинок наносится слой гидрида Ti, замешанного на р-ре целлулоида в амилацетате, сверху слоя пасты накладывается медная фольга и пластинка нагревается в вакуумной печи до плавления Cu. Такие же результаты дала металлизация керамич. пластинок пермаллоем. Сопротивление сдвигу напайного шва этих пластинок составляет в среднем ~ 750 *кг/см²*. Приведенные примеры показывают, что применение металлизированных корундовых пластинок для напайки в резцах дает вполне удовлетворительные результаты. Н. П.

10473. Классификация заводских гипсов. Лам, Оффатт (Consistency classification of industrial plasters. Lambe C. M., Offutt J. S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1954, **33**, № 9, 272—276 (англ.)

Качество керамич. изделий зависит от качества применяемых гипсовых форм. Приводятся данные, характеризующие прочность, объемный вес и адсорбцию гипсовых изделий в зависимости от водогипсового отношения. На основании эксперим. данных предлагается произвести классификацию гипсов, приняв за основной показатель величину нормальной консистенции (НК). Приведена характеристика семи типов гипса, имеющих НК 21—90%. Величина адсорбции гипса возрастает с увеличением НК и составляет 8—38%. Прочность образцов уменьшается с увеличением НК и находится в границах 910—171 *кг/см²*. Даны рекомендации по применению каждого типа гипса. Для отливки керамич. изделий целесообразно к обычному гипсу добавлять α-полугидрат, НК которого колеблется в пределах 30—42%. П. З.

10474. Автоматический контроль на новейшем заводе гипса и гипсовой сухой штукатурки. Ленхарт (Automatic controls in newest gypsum plaster and wallboard plant. Lenhart Walter B.), Rock Prod., 1954, **57**, № 12, 72—79 (англ.)

10475. Новые методы и возможности применения фенольных смол в керамической промышленности. Рено (Nouvelles méthodes d'emploi et possibilités des résines phénoplastes en céramique. Renault Pierre), Ind. céram., 1954, № 459, 321 325 (франц.)

Обсуждаются вопросы применения фенольных смол для изготовления форм из гипса и других вяжущих материалов, применяемых для формования керамич. изделий. Описаны способы составления шихт, их приготовление и температурный режим отверждения смол. Приведены образцы форм для отдельных видов изделий. Преимущества форм с применением фенольных смол: удлинение срока службы; повышение механич. свойств, прочности на удар, сопротивления истиранию и температуроустойчивости. В отдельных случаях возможна замена металлич. форм формами, изготовленными на основе фенольных смол. С. И.

10476. Использование древесных отходов при изготовлении гипсовых плит. Домбровский, Хартель (Możliwości wykorzystania niektórych odpadów drzewnych do produkcji gipsobetonowych elementów budowlanych. Dąbrowski Jan, Hartel Jan), Mater. budowl., 1954, **9**, № 11, 296—301 (польск.)

Приводятся результаты лабор. и полупроизводственных опытов по изготовлению гипсовых плит с заполнителями из древесной стружки. Предел прочности при изгибе гипсо-стружковых плит размером 1000×500×30 *мм*, состава 1 : 0,35 (гипс: стружки по весу), при об. весе плит порядка 870 *кг/м³* в среднем составлял 10 *кг/см²*. Стружка предварительно рассеивалась на две фракции (10—5 и 5—3 *мм*), которые затем смешивались в отношении 1 : 1. Е. А.

10477. Исследование искусственных камней автоклавной обработки на основе извести с учетом качества применяемого сырья. Хенглейн, Рейттер (Untersuchungen über kalkgebundene, dampfgehärtete Kunststeine im Hinblick auf die Beurteilung und Prüfung der verwendbaren Rohstoffe. Henglein F. A., Reitter L.), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 11-12, 166 (нем.)

Краткое описание приложения № 2 к журналу Tonind.-Ztg. Приложение содержит общий обзор и анализ теории твердения известковых изделий, а также собственные работы авторов. Указывается, что зерновой состав песков имеет двойственное влияние на прочность камней. Мелкие зерна песка, имеющие большую поверхность, наиболее способны к хим. взаимодействию и в большей степени способствуют протеканию р-ций твердения. Большое влияние на прочность изделий оказывает также соотношение зерен различной крупности, обеспечивающее наиболее плотную их упаковку. Тепловлажностной обработке подвергались смеси различных песков, глин и зол с известью. Установлено, что твердение протекает тем быстрее, чем мельче исходные материалы и чем более беспорядочно расположение атомов в отдельных минералах компонентов. Каолин и каолинсодержащие глины менее активны, чем глины, содержащие монтмориллонит. Высокая активность зол объясняется их стекловидным состоянием. Рядовой песок менее активен, чем молотый песок, глины и золы. Смесям на основе песка и глины или песка и золы присущи быстрое твердение (эффект глины или золы) и высокая прочность (эффект песка). Добавки натриевых щелоков влияют положительно лишь при крупном или засоренном полевым шпатом песке и обожженной глине. Al_2O_3 мало активен. В силикатах кальция часть Ca может замещаться Na. Для каждого материала существует оптимальное кол-во извести, зависящее от крупности зерен и активности кремнеземистого компонента. Е. Ш.

10478. **Доломитизированный известняк как сырье для производства искусственной гидравлической извести. Матейка** (Dolomitické vápence jako surovina na výrobu umělých hydraulických vápen. Matejka Josef), Chem. zvesti, 1955, 9, № 6, 354—359 (чеш.; резюме русс., нем.)

Опытным путем установлено, что из доломитизированных известняков может быть получена хорошего качества гидравлич. известь. А. С.

10479. **Быстродействующие затворы автоклавов для запаривания строительных материалов. Голуб П. Я.**, Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1955, № 9, 169—200

10480. **Об итогах совещания по химии цементов. Бутт Ю. М.**, Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 6, 668—672

Дается обзор докладов: В. Н. Юнга — О процессах, протекающих при обжиге портландцементного клинкера; С. Л. Голынко-Вольфсон, М. М. Сычева и Н. А. Торопова — Об ускорении формирования цементного клинкера за счет введения в его состав фтористых солей; П. П. Будникова и А. М. Гинстлинга — Об ускорении р-ции в смесях твердых в-в; П. А. Ребиндера — Физ.-хим. представления о процессах схватывания и твердения вяжущих в-в; С. А. Миронова — О влиянии т-ры и хим. добавок на ускорение процессов твердения бетона; Ю. М. Бутта — Об управлении процессами твердения вяжущих в-в при тепловлажностной обработке; С. В. Шестоперова — О долговечности бетона и цементного камня; О. В. Кунцевича — Об увеличении объема цемента при твердении. Кратко изложены сообщения польских ученых: Е. Гжимека — О цементе для скоростного и зимнего строительства; Р. Малиновского — О режиме пропаривания бетона; В. Женчиковского — О получении вяжущих в-в и строительных изделий из топливных шлаков с добавкой извести, а также выступления других участников совещания. И. Б.

10481. **Теплота гидратации портландцементов и пуццолановых цементов Новой Зеландии. Киннерли** (Heats of hydration of New Zealand portland and pozzolan cements. Kennerley R. A.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1955, B36, № 4, 335—343 (англ.)

Исследовалась теплота гидратации (ТГ) пяти цементов (Ц) в течение 90 суток. ТГ определялась по разнице теплот растворения негидратиров. Ц и цементного теста в заданном возрасте при принятом значении В/Ц. Р-ритель для каждого определения состоял из 388 *мл* $2NHNO_3$ и 9,6 *мл* 40% HF. Для пуццолановых Ц длительность растворения была принята равной 25 мин. Определялось также кол-во нерастворяемого остатка. Опыты показали большое различие в величинах ТГ, полученных прямым измерением и вычисленных по данным хим. анализа. Такая разница, повидимому, обусловлена наличием в Ц стекловидных компонентов. Ц с большим содержанием стекловидных составляющих характеризуется большей ТГ. На степень гидратации также оказывает влияние тонина помола Ц. Для пуццолановых Ц принятый метод исследования менее надежен по причине неполного растворения этих Ц в к-те. Для уменьшения ТГ портландцементов пемза является более эффективной добавкой по сравнению с диатомитом. П. З.

10482. **Прибор для реологического исследования процесса схватывания вяжущих материалов. Шатава** (Ein Gerät zur rheologischen Untersuchung des Erstarrungsverlaufes der Bindemittel. Šatava Vladimir), Silikattechnik, 1955, 6, № 8, 338 (нем.)

Описывается прибор типа прибора Вика, отличающийся от него возможностью регулирования глубины проникновения иглы изменением нагрузки на нее. Е. Ш.

10483. **О выделении влаги из новообразований портландцемента при их нагревании. Горяйнов** (Про виділення вологи із новоутворень портландцементу при їх нагріві. Горяйнов К. Е.), Доповіді АН УРСР, 1955, № 3, 274—276 (укр.; резюме русс.)

По данным весового термич. анализа рассчитан состав новообразований, возникающих при гидратации синтезированных минералов портландцементного клинкера. В. Р.

10484. **Значение формы и размеров кристаллов алита при производстве портландцемента с ранней высокой прочностью. Гжимек** (Die Bedeutung der äußeren Gestalt der Alitkristalle für die Erzeugung von frühhochfesten Portlandzementen. Grzymek Jerzy), Silikattechnik, 1955, 6, № 7, 296—302 (нем.)

Наиболее эффективным способом изготовления быстротвердеющих цементов является получение в процессе обжига кристаллов алита (КА) возможно меньшего размера и с наибольшим соотношением длинной и короткой геометрич. осей. В этом случае значительно возрастает уд. поверхность КА, так как, напр., в одном зерне клинкера диам. 60 μ может поместиться 15 КА размером в 20 μ или лишь 2 КА размером 40 μ. Автором предложен метод математич. определения прочности цемента в зависимости от размеров и формы КА. В 1- и 3-суточном возрасте расчетные и фактич. прочности образцов совпадают. В последующие сроки они резко расходятся и, напр., в 28-суточном возрасте фактич. прочность составила лишь 60% расчетной. Расхождение объясняется замедлением доступа воды к цементным зернам, вследствие образования вокруг них колл. оболочки продуктов гидролиза C_3S. Необходима разработка мероприятий по увеличению проницаемости этой колл. оболочки. Указывается на необходимость оценки цемента марки «350» по уд. поверхности, а марки «400» и более — также по величине и форме КА. При длине КА в 40 μ и соотношении длин осей =1,0 суточная прочность цемента составила 60 *кг/см²*; при длине 15 μ и соотношении длин

осей=1,5—144 *кг/см²*. Если величина КА будет понижена до 10 μ, а соотношение длин осей повышено до 2,5, то суточная прочность цемента на сжатие будет равна 200 *кг/см²* и на изгиб 50 *кг/см²*. Прочность испытывалась в образцах из р-ра пластичной консистенции. Е. Ш.

10485. **Воздухововлекающие добавки в цементном и песчанистом тесте. Брур** (Air entrainment in cement and silica pastes. Bruere G. M.), J. Amer. Concrete Inst., 1955, 26, № 9, 905—919 (англ.)

Исследовались свойства воздухововлекающих добавок (ВД) как пенообразователей и как добавок, придающих цементным и кремнеземистым частицам гидрофобные свойства, благодаря адсорбции этими частицами воздушных пузырьков. Рассматриваются также механизм образования воздушных пузырьков при введении в цементное и песчанистое тесто ВД и условия сохранения их в тесте. Песчанистое тесто готовилось из размолотого на шаровой мельнице песка, промытого вначале к-той, а затем водой, и высушенного при т-ре 110°. В опытах не обнаружено прямого соотношения между содержанием в цементном тесте воздуха и величиной уд. поверхности цемента, а также содержанием в нем щелочей и гипса. Пенообразующие свойства поверхностноактивных добавок (ПАД) изучались также при дополнительном введении в р-р электролитов. Описана методика опытов в части приготовления р-ров, определения устойчивости и качества пены, а также оценки способности ПАД придавать цементным и кремнеземистым частицам гидрофобные свойства. Некоторые ПАД, не являясь ВД по отношению к цементному тесту, являются таковыми по отношению к песчанистому тесту (абиетат Na, Lissapoe № 300, Triton NE). Тесто с ВД обнаруживает небольшую тенденцию к седиментации и из него трудно удалить воздух. Размеры воздушных пузырьков небольшие (диам. 0,05—0,001 *см*). Осаждение ПАД электролитами уменьшает устойчивость пены и объем ее. На некоторые ПАД электролиты не оказывают влияния. Сапонин вовлекает большое кол-во воздуха при конц-ии его более 0,005% от веса цемента или песка, причем тесто с сапонином устойчиво. Основными условиями регулирования устойчивого содержания воздуха в цементном и песчанистом тесте являются: 1) остаточная конц-ия ПАД в воде теста после осаждения или адсорбции должна быть достаточной для образования мелких воздушных пузырьков; 2) ПАД должны адсорбироваться твердыми частицами теста, придавая им гидрофобные свойства. П. З.

10486. **Влияние глиежа на сульфатостойкость портландцемента с разным содержанием трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. Канцепольский И. С., Галкина Г. В., Мякинченко М. И., Жабицкий М. С.**, Тр. Ин-та химии АН УзССР, 1953, № 4, 3—25

Исследована возможность получения сульфатостойкого цемента добавкой к портландцементу глиежа, получаемого обжигом при 900—1000° малокаолинитовых глин с содержанием 3,5% активного глинозема. При добавке 50% глиежа цемент, содержащий 17% минералов-плавней, в том числе 8% C_3A, является устойчивым в 3%-ном р-ре Na_2SO_4. При таком же кол-ве глиежа и содержании в клинкере 20% плавней, в том числе 2% C_3A, цемент не подвергается агрессии при наличии в р-рах ионов SO_4^{2-} до 20 000 *мг/л*. Цемент с содержанием 30—50% глиежа и при наличии в клинкере 21% плавней, в том числе 8% C_3A, твердеет в р-рах с содержанием ионов SO_4^{2-} до 5000 *мг/л* так же, как в пресной воде. Е. А.

10487. **Влияние возможности изменения состава продуктов гидратации цемента. Островская-Булат А.**, Сб. работ науч. студ. о-ва Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 25, 65—75

Структура гидратированного цемента и отдельных клинкерных минералов изменяется при введении поверхностноактивных в-в (сульфитно-спиртовая барда, фталевая кислота, хлористый кальций). Кроме мелкой кристаллизации, образуются кристаллы игольчатой и волокнистой формы, влияющие на свойства цементных р-ров и бетонов. Кристаллы игольчатой и волокнистой формы, переплетаясь между собой, увеличивают внутреннее трение, способствующее повышению прочности цементного камня. В. З.

10488. **Механизм действия пуццолан. Ли** (Meccanismo dell'azione. pozzolanica. Lea F. M.), Ann. chimica, 1954, 44, № 9, 600—602 (англ.; резюме итал.)

Кратко рассмотрены английские работы по изучению кристаллов гидросиликатов Ca. Последние подразделяются по структуре на две группы: волокнистые и неволокнистые. Кристаллы волокнистой структуры определяют нарастание прочности в процессе твердения. Рекомендуется применять рентгеноструктурный анализ при изучении пуццолан. И. С.

10489. **Структура растворов и пуццолановых цементов. Таваши** (Struttura delle malte e cementi pozzolanici. Tavasci Bonaventura), Ann. chimica, 1954, 44, № 9, 621—628 (итал.)

Под микроскопом в отраженном свете исследовались р-ры, состоящие из 15% $Ca(OH)_2$ и 85% пуццоланы, а также из $^2/_3$ портландцемента и $^1/_3$ пуццоланы в возрасте 4—5 лет. Интенсивность разъедания частиц пуццоланы под действием $Ca(OH)_2$ зависит от его активности. На микрофотографии цементного камня на пуццолановом цементе заметно значительное уменьшение кол-ва $Ca(OH)_2$ по сравнению с наличием $Ca(OH)_2$ в цементном камне на портландцементе. И. С.

10490. **Предварительный нагрев сырья во взвешенном состоянии снижает расход топлива и увеличивает производительность цементных заводов. Нурдберг** (Cur fuel cost and increase output with suspension preheaters. Nordberg Bror), Rock Prod., 1954, 57, № 10, 68—72 (англ.)

Предварительный нагрев сырья во взвешенном состоянии показал, что производительность вращающейся печи размером 2,43×38 *м* при толщине футеровки 15 *см* увеличивается в 1,75 раза при экономии топлива в 1,54 раза. Распыленное сырье предварительно нагревается во взвешенном состоянии в печи отходящими газами, которые поступают через серию коллекторов из циклонов. При этом содержание щелочей в клинкере получается несколько бо́льшим, а содержание свободной CaO несколько меньшим. Приводится подробное описание этого технологич. процесса и данных по расходу топлива. П. З.

10491. **Об ускорителях схватывания и твердения цемента. Кинд В. В., Лавринович Е. В., Литвинова Р. Е.**, Цемент, 1955, № 3, 7—12

Авторами установлено, что соли, ускоряющие схватывание, либо образуют при взаимодействии с известью (И), выделяющейся при гидролизе C_3S, нерастворимые в воде соединения (Na_2CO_3, $MgCl_2$, $AlCl_3$), либо повышают растворимость И ($CaCl_2$, $BaCl_2$). Таким образом, наряду с ускорением схватывания цемента (Ц) вследствие увеличения растворимости И большое значение имеет и увеличение кол-ва твердой фазы в цементном тесте за счет образования нерастворимых продуктов р-ции. Ускорение твердения Ц в присутствии $CaCl_2$ частично является результатом образования труднорастворимых хлорокисей и хлоралюминатов кальция. Связывание $CaCl_2$ цементом происходит значительно медленнее, чем И. В связи с наличием в цементном камне $CaCl_2$, хлорокиси, являющиеся

труднорастворимыми, создают жесткий скелет, способствующий структурообразованию в цементном камне. Возможно также взаимодействие $CaCl_2$ и с гидроалюминатами. Образование хлорокисей лишь сокращает сроки схватывания, но не обеспечивает высокой прочности цементного камня. Авторы предполагают, что, помимо выше рассмотрённого хим. взаимодействия, ускоряющее действие солей обусловливается также и диспергированием ими зерен Ц. Это предположение подтверждено экспериментально установленным заметным увеличением уд. поверхности Ц при затворении на р-рах солей ускорителей. При взаимодействии $CaCl_2$ с пуццолановым портландцементом имеет место частичная адсорбция $CaCl_2$ гидравлич. добавкой, чем и объясняется относительно меньший эффект $CaCl_2$. Е. Ш.

10492. **О гидравлическом расчете асбестоцементных водопроводных труб. Тольцман В. Ф.,** Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 1, 20—22

Исследовалось гидравлич. сопротивление асбоцементных труб в лабор. условиях на трубах с внутренним диаметром *d*, равным 141,3 *мм*, и в производственных условиях на трубах с *d*, равным 151,7 *мм* (длина 225,7 *м*) и *d* 199,2 *мм* (длина 573,5 *м*). Исследования показали, что принятое для гидравлич. расчета асбестоцементных водопроводных труб значение поправочного коэфф., равное 1,15, на различие качества укладки труб в лабораториях и производственных условиях соответствует действительности. Отсутствие железистых отложений в исследуемом трубопроводе подтверждает сделанный ранее вывод о том, что при гидравлич. расчете не следует предусматривать увеличение сопротивления труб в процессе эксплуатации. П. З.

10493. **Полевой метод количественного определения ионов SO_4^{2-} в воде для бетона. Певзнер Э. Д.,** Сб. научн. тр. (Белорус. политехн. институт), 1954, № 44 (6), 386—391

Предлагаемый метод определения содержания в воде SO_4^{2-} основывается на р-ции осаждения этих ионов $BaCl_2$ при 20°. Конц-ия и кол-во образующейся при осаждении на холоде суспензии, плотность (или прозрачность) мути прямо пропорциональны кол-ву сернокислых солей, находящихся в испытуемой воде. Сравнивая степень плотности полученной мути-суспензии, соответствующей определенному содержанию ионов SO_4^{2-}, можно определить кол-во сернокислых солей, содержащихся в исследуемой воде. В полевых лабораториях необходимо иметь набор эталонных р-ров, содержащих различное, но определенное кол-во сернокислых солей. Наиболее подходящей является сернокалиевая соль. Описана методика определения ионов SO_4^{2-} в испытуемой воде по предлагаемому методу. П. З.

10494. **Отбор проб для контроля качества бетона. Кемпбелл-Аллен** (The theory of sampling applied to concrete control. Campbell-Allen D.), Civil Engng and Public Works Rev., 1955, **50**, № 587, 525—528 (англ.)

Обсуждаются вопросы о выборе миним. кол-ва испытываемых образцов, о правилах отбора проб и о критерии однородности свойств бетона на основании статистич. обработки результатов испытаний. Указывается, что спецификация для бетона должна содержать не только требования прочности, но и схему отбора проб и методов испытания. Необходимо, чтобы 95% испытанных образцов имели прочность выше лимитируемой. Число близнецов при каждом испытании не должно быть > 5. Для обычных условий строительства величина коэфф. изменчивости может быть принята равной 15%. Для достижения максим. однородности прочности бетона должна быть составлена контрольная таблица средних величин и установлена область разброса. Приведен пример статистич. обработки результатов прочности бетонных образцов по данным испытаний 10 серий. П. З.

10495. **Факторы, влияющие на сопротивление цементного бетона расслаиванию, при замораживании и оттаивании. Тиммс** (Factors affecting resistance of portland cement concrete to scaling action of thawing agents. Timms Albert G.), Public Roads, 1955, 28, № 7, 143—157 (англ.)

Приводятся результаты лабор. и производственных исследований по защите дорожных покрытий против воздействия солей $CaCl_2$, NaCl и смеси той и другой, применяемых для удаления льда с поверхности бетонных дорог. Лабор. исследования проведены на плитах 15×30 *см*, толщиной 5 *см*. Вначале образцы хранились во влажных условиях, а затем на воздухе. Днище и боковые стенки образцов покрывались парафином. Перед загрузкой в камеру замораживания (З) плиты (П) сверху на 6 *мм* заливались водой. Т-ра в камере —10°, время 3—15 час. По извлечении из камеры П посыпались порошком $CaCl_2$ из расчета 1,33 *кг/м²*. После оттаивания льда с поверхности П смывался р-р $CaCl_2$, заливалась чистая вода и образец вновь направлялся в камеру З. Цикл З и оттаивания длился 24 часа. В производственных опытах применялись П 40×60 *см*, толщиною 10 *см*. З производилось на улице спустя 28—90 суток твердения во влажных лабор. условиях. Верхняя поверхность П также заливалась водой. Плиты изготовлялись в формах с днищем, выполненным из металла и из уплотненного влажного песка. До первого применения $CaCl_2$ П выдерживались на улице от 30 до 100 суток. После образования льда на поверхности П они посыпались $CaCl_2$, а после оттаивания так же, как и в лабор. опытах поверхность П смывалась и заливалась чистой водой. Эти П подвергались попеременному З и оттаиванию в течение трех зим и в сумме прошли 70 циклов З. Велись наблюдения за степенью и глубиной расслаивания бетона (Б). Было принято 10 показателей степени разрушения Б. Полученные результаты показали, что содержание в Б воздуха свыше 6% повышает стойкость Б против расслаивания, обусловленного воздействием солей; сопротивление Б против расслаивания повышается при неоднократном покрытии бетона минер. маслами; вакуумирование Б повышает его стойкость; применение всех воздухововлекающих добавок замедляет начало разрушения Б и повышает его стойкость; при применении форм с песчаным основанием уменьшалось расслаивание Б, что, повидимому, объясняется снижением фактической величины В/Ц в Б; меньшее содержание щелочей в цементе повышает стойкость Б против расслаивания; замена части портландцемента золой снижает стойкость Б против расслаивания. П. З.

10496. **Ократированный бетон. Ковельман И.А.,** Бюл. строит. техн., 1955, № 6, 36—40

В последние годы за рубежом ведутся работы по получению высокопрочных кислотостойких и износостойких бетонных изделий с применением сравнительно тощих пластичных бетонных смесей на цементе средних марок, с обычным уплотнением при формовке. Для этого отвердевшие изделия (а также конструкции непосредственно в сооружениях) подвергаются действию газа SiF_4. Такая обработка бетона известна под названием «ократирования» (О). Прочность бетона при О повышается вдвое, причем тощие бетоны приобретают даже бо́льшую прочность, чем жирные. Прочность сцепления бетона с арматурой повышается при О на 27%. Ократированные бетоны (ОБ) характеризуются большей стойкостью против воздействия агрессивных вод. Потеря при истирании ОБ составляет лишь 67% потерь обычного бетона. Описана установка, применя-

емая для О бетона, и указаны области применения ОБ. Глубина проникновения газа в легкие бетоны неограничена, а в тяжелые различна. Наибольший эффект получается при О изделий толщиной 100—150 *мм*. П. З.

10497. Исследование зависимости между технологией, маркой, качеством и стоимостью бетона в Болгарии. Марков (Изследования върху зависимостите между технологията, марката, якостта и икономичността на бетона у нас. Марков Т.), Строителство, 1955, 2, № 3, 1—6 (болг.)

10498. Проблема водонепроницаемости в больших бетонных гидротехнических сооружениях. Арреди (Il problema dell' impermeabilita nelle grandi opere idrauliche di calcestruzzo. Arredi Filippo), Ann. chimica, 1954, 44, № 9, 749—768 (итал.)

Изучалось влияние гранулометрии заполнителей, вида цемента, В/Ц, продолжительности твердения на водонепроницаемость бетонных образцов. Опыт показал значительное преимущество пуццоланового цемента перед портландцементом. Наилучшие результаты были получены для бетона на пуццолановом портландцементе при В/Ц-0,65. И. С.

10499. Основные принципы подбора состава бетонной смеси. Мак-Интош (Basic principles of concrete mix design. McIntosh J. D.), Brit. Construct. Engr, 1954, 5, № 2, 30—33 (англ.)

Описываются факторы, оказывающие влияние на свойства бетонной смеси и затвердевшего бетона: соотношение между кол-вом воды и цемента, форма, размер и состояние поверхности инертного материала и его кол-во по видам. Даются некоторые рекомендации о подборе состава бетонной смеси. Е. Х.

10500. О применении мелких и ракушечных песков в обычном и облегченном бетонах. Лившиц М. Я., Изв. АН АзССР, 1955, № 6, 29—42 (резюме азерб.)

Мелкозернистые природные пески (П) в районе Баку не удовлетворяют требованиям ГОСТ; недостатком ракушечных П является их низкая прочность; местный известняковый щебень также имеет невысокую прочность. Разница в прочности бетонов (Б), изготовленных на доброкачественном среднезернистом П и на местных П, составляет в зависимости от вида крупного заполнителя 9—16%. Обусловливаемый качеством заполнителей перерасход цемента (Ц) увеличивается с повышением марки Б и понижением марки Ц. Перерасход Ц, вызванный низким качеством щебня, уменьшается с уменьшением отношения $R_б / R_ц$ и с уменьшением водопотребности бетонной смеси. Описаны мероприятия по уменьшению расхода Ц при использовании некачеств. заполнителей. Указывается на возможность получения Б марок «250» и «300» при использовании местных П и при умеренном расходе Ц (300 *кг* на *м*^{3}Б). Предложены ф-лы, устанавливающие зависимость между $R_б$ и Ц / В, а также $R_б$ и расходом Ц для гравийных Б и Б на известняковом щебне на различных по происхождению и качеству П. Е. Ш.

10501. Метод изготовления высокопрочного бетона. Вейрих (Ein weg zur Herstellung eines Schwerbetons sehr hoher Festigkeiten. Weirich K.), Betonstein-Ztg, 1954, 20, № 10, 436—438 (нем.; резюме англ., франц.)

Высокопрочные р-ры и бетоны были получены формованием под давл. 400 *кг/см*^{2} жестких смесей, состоящих из портландцемента, кварцевой муки и мелкого заполнителя, и последующего запаривания образцов в течение 10—16 час. при давл. 16 *атм*. Образцы состава от 1 : 0,5 : 0,15 до 1 : 6 : 0,525 портландцемент: кварцевая мука (крупностью до 0,2 *мм*): вода, имели предел прочности при сжатии соответственно 1742 и 384 *кг/см*^{2}, а на изгиб 344 и 98 *кг/см*^{2}. В другом опыте применение заполнителя крупностью до 5 *мм* при расходах цемента от 350 до 800 *кг/м*^{3} позволило получить прочность при сжатии в пределах 450—1600 *кг/см*^{2}, а при изгибе в пределах 80—260 *кг/см*^{2}. В образцах из цемента и кварцевой муки крупностью до 0,09 *мм* прочность на сжатие составляла 2400 *кг/см*^{2}. Запаривание под давлением образцов с большим расходом цемента вызвало расширение образцов до 0,3 *мм/м*. Образцы с меньшим содержанием цемента состава 1 : 1,5 –1:4 дали усадку от 0,05 до 0,15 *мм/м*. Солестойкость запаренных под давлением образцов в сульфатных водах оказалась более высокой, чем незапаренных. Е. А.

10502. Вопросы технологии высокопрочного быстротвердеющего бетона. Миронов С. А., Аробелидзе Г. А., Бетон и железобетон, 1955, № 4, 137—143

Для приготовления высокопрочных быстротвердеющих бетонов (Б) рекомендуется применять (в случае твердения при обычных т-рах) цементы (Ц) с высоким содержанием C_3A или C_4AF, а при пропаривании — алитоалюмоферритовые Ц. Положительный эффект при обоих режимах твердения оказывает добавление к Ц, особенно высокоалюминатному, полуводного гипса. Наибольшая прочность Б получается при использовании в качестве крупного заполнителя гранитного щебня. Дробление гравия повышает прочность Б на 5—10%. Увеличение расхода Ц сверх некоторого предела не сопровождается повышением прочности Б. С увеличением Ц/В наряду с повышением прочности Б и интенсивности ее нарастания увеличивается его плотность, уменьшаются деформации усадки и ползучести и улучшаются упругие свойства. Повышение прочности Б как в раннем, так и в месячном возрасте может быть достигнуто повышением активности Ц (увеличение тонкости помола, повышение содержания гипса), увеличением Ц/В, добавлением $CaCl_2$, применением тепловлажностной обработки и др. При коротком цикле пропаривания наиболее эффективно применение пуццоланового портландцемента, а при длительном шлако-портландцемента. Для увеличения эффекта пропаривания целесообразно предварительное 6-часовое выдерживание. При использовании портландцемента и пуццоланового портландцемента наиболее эффективны кратковременные циклы изотермич. прогрева Б (8—10 час.) при 80 и 95°. При применении автоклавной обработки Б следует применять смешанные вяжущие из алитового Ц и молотого песка. Е. Ш.

10503. Изучение и технический контроль бетона на строительстве. Соза-Котинью (Estudo e controle do betao no estaleiro. Sousa Coutinho A. de), Técnica, 1955, 30, № 250, 327—362 (порт.)

Рассмотрены условия, необходимые для получения бетона надлежащего качества. Приведены примеры расчета бетона. Е. С.

10504. Всесоюзная конференция по железобетону и бетону. Идашкин В. И., Гидротехн. стр-во, 1955, № 5, 45—47

В Москве с 30/V по 3/VI 1955 г. проходила Всесоюзная конференция по железобетону и бетону, на которой были обсуждены также вопросы состояния технологии бетона и пути ее развития. В. З.

10505. Современное состояние и задачи теории железобетона. Гвоздев А. А., Бетон и железобетон, 1955, № 2, 37—44

Обзор состояния теории железобетона с кратким освещением новых исследований и указаниями на отстающие участки исследовательской работы. Е. Ш.

10506. Синтетический асбест и заменители. Синклер (Synthetic asbestos and substitutes. Sinclair

W. E.), S. Afric. Mining and Engng J., 1955, 66, № 3240, 97, 99 (англ.)

Приводится краткий литературный обзор работ, проведенных в Германии и Америке, по вопросам получения синтетич. асбеста. В лабор. условиях с применением гидротермальной обработки в автоклавах при высоких давлениях пара (т-ра 400—500°) удалось получить короткие хризотиловые и амфиболовые волокна асбеста, явно различимые только под микроскопом. Водотепловой обработке подвергались смеси MgO и SiO_2 и магнезиальные р-ры солей с щел. силикатами. Установлена возможность замены асбеста другими органич. и неорганич. волокнами, сделанными из хлопка, древесной коры, резины, вискозы. Область применения каждого из этих материалов различна и зависит от их свойств. Применение искусств. органич. волокон ограничивается их неогнестойкостью и невозможностью применения в конструкциях, соприкасающихся с парами. Минер. волокна совместно с асбестом могут найти широкое применение. Некоторые из минер. волокон могут полностью заменить асбест. Приведены данные, характеризующие физ.-мех. свойства хлопковых, найлоновых, стеклянных и асбестовых волокон. Указана возможная область замены южноафриканских асбестов (хризотила, амозита и крокидолита) искусств. волокнами. П. З.

10507 К. К теории обработки пластичных керамических масс. Изд. 2-е. Ничипоренко С. П. Киев, Изд-во Акад. архитектуры УССР, 1955, 40 стр. с илл., 2 руб.

10508 Д. Диаграмма состояния Na_2O — TiO_2. Бергер (Das Zustandsdiagramm Na_2O — TiO_2. Berger Wilhelm. Diss. Math.-naturwiss. F. Hamburg, 1953, 107 Bl., Tab., Maschinenschrift), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 221 (нем.)

10509 Д. О физических и химических свойствах стекол, используемых для производства стекловолокна. Квинке (Über einige physikalische und chemische Eigenschaften der in der Glasfadenindustrie benutzten Gläser. Quincke Joachim Ernst. Diss. Techn. H. Hannover), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 3, 226 (нем.)

10510 Д. Электрометрическое определение расстояний между частицами в силикатных системах. Лик (Die elektrometrische Bestimmung von Mischungslücken silikatischer Systeme. Diss., Techn. Hochschule, Aachen 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, 96, № 30, 1020 (нем.)

10511 П. Способ изготовления отбеливателя из глин. Бауэр (Verfahren zur Herstellung von Bleicherde aus Tonen. Bauer Hilda). Пат. ГДР 5090, 27.04.54

Способ изготовления отбеливателя из глин (особенно каолиновых) заключается в том, что глина нагревается в смеси с водой и растворимыми в к-тах силикатами (щел. силикатами) и при этом обрабатывается разб. HCl или H_2SO_4. Нагревание и последующая обработка проводятся в интервале т-р 50—90°, преимущественно 70—80°. Г. М.

10512 П. Производство стеклянных изделий (Manufacture of glass articles) [Corning Glass Works]. Австрал. пат. 155039, 18.02.54

Процесс скульптурного украшения стекла характеризуется тем, что узор, включая непрозрачные кристаллы силиката Li, бисиликата Ba или фториды щел. металла, образуется в определенной части стекла, в то время как другая часть остается прозрачной. Стекло затем подвергается обработке разб. водн. р-ром плавиковой к-ты, в результате чего одна часть стекла растворяется, а другая остается без существенных изменений. А. П.

10513 П. Светочувствительное стекло (Photo-sensitively opacifiable glass. [Corning Glass Works]. Англ. пат. 699898, 18.11.53 [Glass, 1954, 31, № 3, 127 (англ.)]

Светочувствительное стекло содержит в качестве основных компонентов 70—85% SiO_2 и 9—23% окислов щел. металлов, причем в это кол-во входят (в %): Li_2O 9—15, Na_2O 0—8, K_2O 0—8 и Na_2O и K_2O в смеси 0—8 и Ag 0,001—0,020, вводимого в виде AgCl; общее кол-во основных компонентов должно составлять, по крайней мере, 84%. Е. Г.

10514 П. Двойные стеклянные шайбы с теплозаглушающими, светораспределительными и светорассеивающими прокладками. Лаутерборн (Doppelglasscheiben mit wärmedämmenden, lichtverteilenden und lichtzerstreuenden Zwischenlagen. Lauterborn Carl) [Glaswatte Gesellschaft m. b. H.]. Пат. ГФР 908062, 1.04.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, 5, № 5, 193 (нем.)]

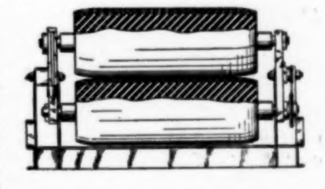
Патентуются двойные стеклянные шайбы с теплозаглушающими, светораспределительными и светорассеивающими прокладками. Шайбы отличаются тем, что их прокладки состоят из ячеистых (сотообразных) материалов, через ячейки которых свет проходит беспрепятственно и прямолинейно, или тем, что их прокладки содержат кусочки стеклянных нитей, смоченные клеем или другой жидкостью; после высыхания связующего материала они прилипают к шайбе. Е. Ш.

10515 П. Метод и аппаратура для производства стеклянного волокна. Сталиго (Method and apparatus for producing fibers. Stalego Charles J.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2663903, 29.12.53

Аппаратура для произ-ва сравнительно тонкого стекловолокна состоит из двух камер со смежной стенкой, в которых заключается смесь горючих газов, причем в одной из камер происходит расплавление стекла под большим давлением соприкасающегося с ним горючего газа. Через узкую щель стекло выдавливается из камеры сжатыми продуктами горения и увлекается в виде тонких волокон. С. И.

10516 П. Аппарат для перемещения стекла. Дроздовский (Glass rolling apparatus. Drozdowski Joseph F.) [Ford Motor Co.]. Пат. США 2685548, 3.08.54

Аппарат для перемещения стекла состоит из приводимого в движение нижнего валка и верхнего валка с плавающим креплением (см. рис.). Каждый из валков состоит из центрального металлич. цилиндра, окруженного толстым слоем пористой губчатой резины, поверх которого наложено два слоя более тонкой резины с твердостью по дюрометру внутреннего слоя 25—35, внешнего 35—45. Н. П.



10517 П. Метод приготовления продуктов слюды таких как расщепленная слюда, чешуйчатая слюда, слюдяная бумага и т. д. (A method of making mica products such as expanded mica, mica flakes, mica paper and mica mouldings) [The Micanite and Insulators Co. Ltd]. Инд. пат. 47843, 10.02.54

Слюду нагревают полчаса при 760° и в течение 24 час. при 625°, затем измельчают при помощи механич. перемешивания. А. О.

10518 П. Обжиг глазури на керамической поверхности. Смит (Method of firing glaze on a ceramic surface. Smith Rowland D.) [Corning Glass Works]. Канад. пат. 498997, 5.01.54

Обжиг остекловывающейся глазури на керамич. поверхности в атмосфере, содержащей окислы S, заключается в получении тонкораспределенной суспензии с добавкой при помоле $BaCO_3$ в кол-ве, необходимом для полной р-ции с сернистыми газообразными соединениями, нанесении этого состава на керамику и плавлении до перехода в стекловидное состояние. К глазурной суспензии $BaClO_3$ добавляют в кол-ве не выше 35% от общего содержания твердых в-в. М. К.

10519 П. Конденсаторы из титаната бария (Barium titanate capacitors) [Erie Resistor Corp.]. Англ. пат. 703030, 27.01.54 [Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, **53**, № 6, 249 A (англ.)]

Особенностью этих конденсаторов является их независимость от т-ры в пределах от —60 до +135°. Эффект достигается вводом в куб. решетку $BaTiO_3$ посторонних ионов, предохраняющих кристалл от изменений, ускоряющих поляризацию от т-ры ниже точки Кюри. Подходящими посторонними ионами являются ионы Fe, Ni, Co, Mg, Ca и Mn. Fe и Ni являются наиболее удовлетворительными, их можно добавлять в кол-ве свыше 2,5%, но лучше 0,25—1%. С. Т.

10520 П. Способ нанесения металлического электрода на керамический материал с высокой диэлектрической постоянной. Бест, Бест (Verfahren für das Aufbringen einer Metallelektrode auf einen keramischen Stoff mit hoher Dielektrizitätkonstante. Best John Martin Herbert, Best Peter). Пат. ГФР 923560, 17.02.55 [Glass-Email-Keramo-Technik, 1955, 6, № 4, 133 (нем.)]

Способ нанесения металлич. электрода на керамич. материал с высокой диэлектрич. постоянной и низким фактором потерь отличается тем, что на слой основной керамич. массы наносится слой тонкоразмельченного неблагородного металла или сплава, который либо спекается, либо сплавляется при т-ре образования керамич. материала, не реагируя с последним, причем процесс проводится в нейтр. среде. Г. М.

10521 П. Ферромагнитные керамические материалы (Matières céramiques ferromagnétiques) [Steatite Research Corp.]. Франц. пат. 1053464, 2.02.54 [Ind. céram., 1954, № 452, 7d (франц.)]

Ферромагнитные керамич. материалы характеризуются квадратными или прямоугольными гистерезисными петлями. Они изготовляются (в %): из MgO 10—30, MnO_2 5—40 и Fe_2O_3. С. Т.

10522 П. Магнитные модуляторы, содержащие ферромагнитный феррит (Magnetic modulators comprising ferromagnetic ferrite) [Philips Electrical Industries, Ltd]. Англ. пат. 695186, 5.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 1, 10 (англ.)]

Ферромагнитная среда создается ферритом, имеющим начальную проницаемость $\mu_0 < 500$, диэлектрич. потери $\operatorname{tg}\delta < 0{,}06$, которые измерялись на кольцевом образце без воздушного зазора при частоте 100 *кгц* ($\operatorname{tg}\delta/\mu_0$ составляет при этой частоте величину $< 0{,}001$). Кажущаяся плотность $> 0{,}95 \times$ рентгеновскую плотность. А. З.

10523 П. Материал на основе карбида титана. Гётцел, Петтибон (Matière composite à base de carbure de titane. Goetzel Claus G., Pettibone Robert L.) [Sintercast Corp. of America.]. Франц. пат. 1062437, 23.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 99 (франц.)]

Огнеупорную массу приготавливают из смеси порошков металлич. Cr и карбида Ti; в последнем содержится свободный С. В этой смеси Cr и С находятся преимущественно в виде твердого р-ра карбид хрома-карбид титана. К смеси добавляют цементирующую металлич. связку с тем, чтобы получить из огнеупорной массы достаточно прочный каркас, который пропитывают затем металлом. Полученный таким образом материал способен длительно выдерживать при высокой т-ре механич. нагрузку и является в этих условиях хим. стойким. В. З.

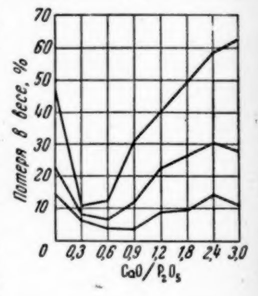
10524 П. Огнеупоры (Refractories) [Canadian Refractories Ltd]. Австрал. пат. 153177, 24.09.53

Шихта для изготовления огнеупоров состоит из двух смесей. Содержание 1-й смеси в шихте 3—20%, 2-й 80—97%. 1-я смесь имеет т. пл. $< 1400°$ и состоит в основном из FeO, MnO, Al_2O_3 (в сумме $\geqslant 45\%$) и SiO_2 (15—40%). 2-я смесь состоит в основном из MgO и CaO. Кол-во CaO $\geqslant 1{,}87$ $(n + 3{,}2)$, где n — процентное содержание SiO_2 в шихте, в связи с чем для образования двухкальциевого силиката имеется некоторый избыток CaO. В. З.

10525 П. Метод изготовления обожженных кварцевых искусственных материалов и огнеупорных масс. Борш, Лео (Verfahren zur Herstellung von gebrannten Quarzkunststeinen und feuerfesten Massen. Borsch Alfred, Leo Jan) [Dörentruper Sand-und Thonwerke G. m. b. H.]. Пат. ГФР 881627, 2.07.53 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1953, № 8, 305 (нем.)]

Метод состоит в обработке кварцевого песка максим. чистоты р-рами щелочей, напр., едкого натра с последующим формованием в виде кирпичей и обжигом. А. П.

10526 П. Углеродистый огнеупорный материал и метод его изготовления. Вудберн, Линч (Refractory carbon and method of producing the same. Woodburn James, Jr, Lynch Rawley F.). Пат. США 2685541, 3.08.54



Материал с повышенной сопротивляемостью к окислению, содержащий в порах преимущественно фосфат кальция в, котором молекулярное соотношение $CaO : P_2O_5$ находится в пределах 1,1 : 1 и выше 1,8 : 1. На рис. представлена потеря в весе образцов в зависимости от отношения CaO/P_2O_5. Л. П.

10527 П. Подовые направляющие из спеченного глинозема, составленные из отдельных элементов, применяются, в частности, для металлургических печей (Furnace sole slideways consisting of sintered aluminium oxide as slide elements, especially for metallurgical furnaces) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler]. Англ. пат. 718800, 17.10.54 [Machinist, 1954, **98**, № 51, 2258 (англ.)]

Патентуется применение спеченного Al_2O_3 в качестве материала для направляющих на поду высокотемпературных нагревательных печей. Преимущество этого материала — высокая термич., механич. и хим. устойчивость, хорошее сопротивление разъедающему действию окалины и шлаков при контакте с горячими слитками. Метод изготовления направляющих отличается формованием отдельных элементов направляющих сфероидальной формы из Al_2O_3, содержащего $\leqslant 8\%$ SiO_2, спеканием их после установки на поду, к которому они привариваются. Б. З.

10528 П. Метод изготовления огнеупорных материалов. Лейт (Procédé de fabrication de matières ré-

fractaires. Lathe Frank E.) [Canadian Refractories Ztd]. Франц. пат. 1034586, 27.07.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 920 (франц.)]

Производится обжиг двух тщательно перемешанных материалов. Один из них с относительно крупными зернами содержит активные основные окислы, а другой состоит из неогнеупорного материала с содержанием кремнезема ≥ 42%. Кол-ва кремнезема в смеси не должно превышать кол-во, необходимого для образования ортосиликата с содержанием только основных окислов. Р-ция протекает в две фазы: 1) обжиг смеси и плавление неогнеупорных силикатов для обволакивания крупных зерен; 2) добавочный обжиг массы, при котором вследствие вступления в р-цию избытка основных окислов неогнеупорные силикаты превращаются в огнеупорные. Таким образом, зерна связаны в весьма огнеупорном агломерате. Е. А.

10529 П. **Огнеупорные изделия из карбида кремния со связкой. Абби** (Bonded silicon carbide refractory articles. Abbey A.). Англ. пат. 716836, 13.10.54 [Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 2, 50 (англ.)]

Связка для карбида Si состоит из двух частей: небольшого кол-ва нитрида Si (Si_3N_4), который не обладает свойствами глазури, и преобладающего кол-ва того же нитрида, но содержащего Fe (с добавкой Mn или без нее), в кол-ве, достаточном для образования глазури. На основе этой связки с карбидом Si получается материал, покрытый на поверхности слоями глазури. Этим способом могут изготавливаться печные изразцы. В. З.

10530 П. **Способ и устройство для получения пеношлака или других пенистых материалов из расплавов. Галлаи-Хатчард** (Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Schaumschlacke oder schaumartigen Schmelzflüssen. Gallai-Hutchard Marcel) [Foamslag Ltd]. Пат. ГФР 918252, 23.09.54 [Stahl und Eisen, 1955, **75**, № 10, 653 (нем.)]

Шлак выливают с большой скоростью в изготовленные в виде ячеек формы из песка или пористого бетона. По заполнении форм с нижней стороны слоя шлака через находящиеся в дне формы многочисленные форсунки, расположенные вертикально, в шлак подается под давлением вода, вспенивающая его. Б. З.

10531 П. **Производство карбида кремния с силикатной связкой** (Silicon carbide aggregates) [Monsanto Chemicals Ltd]. Австрал. пат. 159980, 9.12.54

Измельченный карбид Si смешивается с золем кремнекислоты и тонкодисперсным сырым керамич. материалом, который способен входить в р-цию с кремнекислотой с образованием керамич. связки для карбида Si. Полученная смесь сушится и затем обжигается таким образом, чтобы получить материал, в котором зерна карбида Si прочно удерживаются связкой. В. З.

10532 П. **Изделия из карбида кремния со связкой. Абби** (Bonded silicon carbide material. Abbey A.) [Carborundum Co.]. Англ. пат. 715878, 22.09.54 [Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 2, 60 (англ.)]

В состав связки для спекания карбида Si входят нитрид и карбид В. Из этих компонентов и карбида Si, взятых в соответствующей пропорции, смешивается масса, из которой формуются изделия требуемой конфигурации и затем обжигаются в среде N. В. З.

10533 П. **Водостойкие огнеупорные материалы на основе CaO. Хатавей** (Hydration resistant calcium oxide refractories. Hathaway Augustus J., III.) [National Lead Co.]. Пат. США 2678887, 18.05.54

Обожженные водостойкие огнеупорные материалы имеют состав (в мол. %): CaO 50—98, TiO_2 1—25, ZrO_2 1—25. И. З.

10534 П. **Изготовление изолирующих частей для строительной, тепло-, хладо- и электротехники. Веттштейн** (Verfahren zur Herstellung von Bauelementen, insbesondere von Isolierkörpern für die Bau-, Wärme-, Kälte- und Elektrotechnik. Wettstein Alfred Theodor). Швейц. пат. 289996, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6317 (нем.)]

Разбухающие органич. материалы (древесные опилки, стружки, бумажные отбросы или волокно однолетних растений) смешивают в сухом виде с известью, соединением Si, хлорной известью и фосфатом аммония. Смесь перемешивают с водой, некоторое время выдерживают и после достаточного разбухания смешивают с органич. вяжущим в-вом. Полученную пластич. массу формуют и высушивают. Н. П.

10535 П. **Метод изготовления пластичных керамических масс. Лекюир** (Verfahren zur Herstellung plastischer, keramischer Massen. Lecuir René) [Générale de Télégraphie sans Til]. Пат. ГФР 910039, 26.04.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 5, 194 (нем.)]

Пластичные керамич. массы, изготовляемые из смеси минер. порошка с органич. связующим в-вом, имеют слоистую структуру, которая создается, напр., посредством омыления тристеарина с триэтаноламином; затем масса, которая не содержит никаких жидких материалов, нагревается до плавления связующего в-ва и после этого смесь механически обрабатывается для повышения ее пластичности. Г. М.

10536 П. **Регенерация гипса. Нагаи, Мураками** (Regeneration of gypsum. Nagai Shoichiro, Murakami Keiichi). Япон. пат. 1667, 20.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 6, 3654 (англ.)]

В растворенные в 100 ч. воды при 90,5° 100 ч. порошка, полученного при обжиге (190—200°) и измельчении негодных гипсовых форм произ-ва фарфора, вносят для затравки 1 ч. природных кристаллич. гипсовых пластинок. После 2-часовой выдержки получают 115 ч. кристаллич. пластинок $CaSO_4 : 2H_2O$. И. А.

10537 П. **Водонепроницаемость цемента и ему подобных материалов. Кеннеди, Уэйганд** (Waterproofing of cement and allied compositions. Kennedy Daniel W., Weigand Frederick G.) [General Electric Co.]. Пат. США 2679491, 25. 05.54

Предлагается в состав водонепроницаемого цемента вводить от 1 до 10% твердых органич. р-ров из невзаимодействующих, но смешивающихся на холоду, смесей из полисилоксановых смол. П. З.

10538 П. **Бетонные смеси** (Concrete mixtures) [Tepha Ges. für Pharmazeutische und Chemische-Technische Erzeugnisse]. Англ. пат. 717766, 3.11.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, 1510 (англ.)]

Прочность затвердевшего бетона увеличивается на 20—60% и водопроницаемость значительно уменьшается, если в воду затворения ввести 0,2—0,3% (от веса цемента) сульфокислоты или соли с основной ф-лой $R_1 (SO_3H)_x$ или $R_1R_2 (SO_3H)_x$, где R_1 есть прямая или ответвленная цепь алифатич. радикала, содержащего 8—10 атомов C, R_2 — ароматич. комплекс атомов бензола, а x — коэфф., равный 1—3. Эффективными добавками могут быть винсол, Mersolate, Basopal. Использование этих добавок позволяет без ухудшения удобоформуемости и бетонной смеси снизить величину В : Ц. П. З.

10539 П. **Способ определения воздуха в пластичном бетоне. Мейер** (Fremgangsmåde og apparat til bestemmelse af luftindholdet iiplastisk beton og lignende plastiske masser. Meyer Erik Victor), Дат. пат. 76828, 14.12.53

Способ определения воздуха (В) в пластичном бетоне (Б) вытеснением В водой и измерением объема вытес-

ненного В отличается тем, что измеряют высоту заполнения В прибора и вытесняют В водой. Прибор состоит из высокого цилиндрич. сосуда со съемной конич. крышкой, на вершине которой установлена вертикальная стеклянная градуированная трубка, закрытая вверху крышкой. Сосуд заполняют Б на произвольную высоту, накладывают пластину, уплотняют Б, отпускают на пластину рейку, замеряют высоту Б и по рейке наливают воду, закрывают сосуд и доливают воду через градуированную трубку до нулевой метки. Сосуд встряхивают и измеряют объем вытесненного В по делениям трубки. К. Г.

См. также: Силикаты 9111, 9113, 9114; 77 Мет, 78 Мет, 82 Мет. Стекло 9258—9261. Огнеупоры 65—68 Мет. Вяжущие материалы 11725—11727

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

10540. Инженерные проблемы, связанные с получением и применением низких температур. Чарлтон (Engineering problems associated with production and operation at low temperature. Charlton H. E.), World Refrig., 1955, 6, № 5, 253—257, 261 (англ.)

Обзор методов получения и областей применения низких т-р в технике и научных исследованиях. А. Р.

10541. Исследования в области низких температур. XI. Установка для сжижения технического водорода. Клузиус (Ergebnisse der tieftemperaturforschung XI. Eine Anlage zur Verflüssigung von Wasserstoff technischer Reinheit. Clusius Klaus), Z. Naturforsch., 1953, 8a, № 8, 479—493 (нем.)

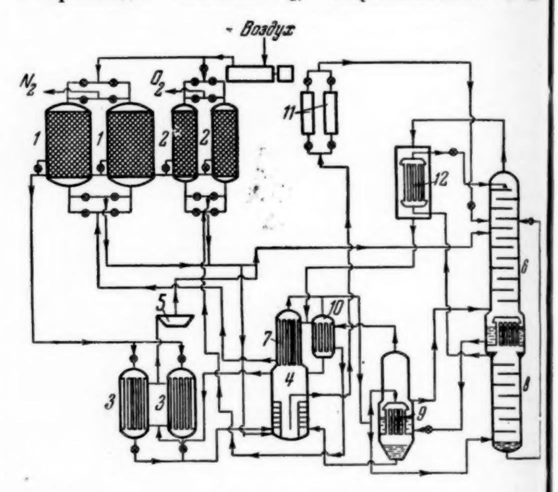
Отличительной особенностью установки (производительность 7 *л/час*, давл. 160 *ати*) является исключение адсорбционной системы очистки технич. H_2. Эта система обладает следующими недостатками: при давл. 160 *ати* и низких т-рах содержащиеся в H_2 примеси образуют туман; примеси O_2 при высоком давлении могут вызвать взрыв; при осуществлении адсорбционной очистки объем адсорбера должен быть значительным, так как коэфф. диффузии в данных условиях мал; необходимо регенерировать адсорбент. При очистке технич. H_2 вымораживанием под низким давлением, перечисленные недостатки устраняются. При изготовлении установки использован нейзильбер. Поверхности экрана и сборника жидкого H_2 полированы. Коэфф. сжижения составляет 94,5% от теоретич., а пусковой период 12 мин., причем расходуется 3 *кг* жидкого N_2. При установившемся режиме на 1 *л* жидкого H_2 расходуется 0,75 *кг* жидкого N_2. Неполнота рекуперации в теплообменниках не превышает 4°. Рассмотрены вопросы техники безопасности при сжижении H_2 и отмечены области его применения. Предыдущее сообщение см. Clusius K., Starke K., Z. Naturforsch., 1949, 4a, 549. Ю. П.

10542 П. Производство водорода. Облад, Милликен, Бёдекей (Production d'hydrogène. Oblad Alex G., Milliken Thomas H., Jr. Boedekel Edward R.) [Cie Fse des Procédés Houdry]. Франц. пат. 1071197, 26.08.54 [Ind. chim., 1955, 42, № 453, 120 (франц.)]

Для получения H_2 осуществляют крекинг природного газа при контактировании его с расплавленным металлом, содержащим в р-ре катализатор. Так, можно использовать р-р Ni в Al, который распыляется в расплавленном состоянии в потоке крекируемого газа. Ю. П.

10543 П. Установка низкого давления для разделения газовых смесей. Райс, Йендалл (Low-pressure process of and apparatus for separating gas mixtures. Rice Philip K., Yendall Edward F.) [Dominion Oxygen Co., Ltd]. Канад. пат. 500902, 23.03.54

Установка для разделения воздуха (В), работающая при давлении не свыше 8,8 *ата*, имеет две пары переключающихся регенераторов для охлаждения В: азотные *1* и кислородные *2*. Из промежуточных сечений регенераторов отбирается часть В, который поступает в переключающиеся теплообменники *3*, где он охлаждается и направляется в промывную колонну *4*. Остальное кол-во В из *1* и *2* также поступает в *4*. В *4* происходит полное удаление всех примесей, загрязняющих В. Из *4* часть очищ. В отбирается через *3*, где В подогревается, на расширение в турбодетандер *5*, откуда он поступает в верхнюю колонну *6* ректификационного аппарата (РА). Остальное кол-во В выводится из *4* через парциальный конденсатор *7*, причем часть В сжижается и стекает в 4; охлаждение *7* происходит потоком N_2, направляющимся в *1*.



Несконденсированный В по выходе из *7* делится на две части: основное кол-во непосредственно поступает в нижнюю колонку *8* РА; другая часть направляется в выносной конденсатор — испаритель *9* РА, где происходят конденсация В и испарение O_2, частично направляющегося через конденсатор *10* в *2*, а частично возвращающегося в виде пара в *6*. Жидкий В из *9* присоединяется к В, поступающему в *8*. Жидкость, скапливающаяся в нижней части *4* и содержащая загрязняющие примеси, вводится в *6* через переключающиеся адсорберы *11*. N_2 из *6* выводится через переохладитель *12* жидкого N_2, проходит *7* и направляется в *1*. Ю. П.

10544 П. Аппарат и способ получения жидкого озона. Аллисон (Apparatus and method for producing liquid ozone. Allison Donald K.) [Robert W. Fulwider, Warren L. Patton, and William K. Rieber]. Пат. США 2704274, 15.03.55

Жидкий O_2, получаемый методами глубокого охлаждения, сливается в испаритель, откуда газообразный O_2 направляется в озонатор. Здесь происходит частичное превращение O_2 в O_3; газообразная смесь $O_2 + O_3$ поступает в змеевик, размещенный в испарителе, где происходит охлаждение смеси и конденсация O_3, а выделяющееся при этом тепло вызывает испарение жидкого O_2. Жидкий O_3 сепарируется от газообразного O_2. Ю. П.

См. также: 10249, 10912

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

10545. Определение цианидов в чистых и сточных водах. Лудзак, Мур, Рукхофт (Determination of cyanides in water and waste samples. Ludzack F. J., Moore W. Allan, Ruchhoft C. C.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 11, 1784—1792 (англ.)

Рассматривается ряд методов (М) определения цианидов с точки зрения пригодности их в качестве стандартных для сточных вод гальванич. цехов, газификации угля, произ-ва синтетич. каучука, аминопродуктов, конц. бытовых и других сточных вод. Было проведено эксперим. сравнение М: 1) бензидин-пиридинового М Олдриджа, видоизмененного Нусбаумом и Скупеко; 2) пиридин-пиразолонового М Эпштейна и 3) видоизмененного М Либиха с использованием в качестве индикатора *n*-диметиламинобензальроданина. Для отделения цианидов от мешающих их определению органич. примесей предложены: экстракция последних изо-октаном, гексаном и хлороформом; отгонка цианидов в частичном вакууме после подкисления воды фосфорной к-той; отгонка цианидов током воздуха при кипячении с последующим поглощением HCN. Разложение комплексных цианидов ускоряется в присутствии $MgCl_2$ и $HgCl_2$. Для определения цианидов в конц-ии < 1 *мг/л* рекомендуется пиридин-пиразолоновый М, чувствительность которого 0,005 *мг/л*. Окрашенные воды следует предварительно экстрагировать. Для определения цианидов в конц-иях > 1 *мг/л* рекомендуется М титрования $AgNO_3$ с использованием роданина в качестве индикатора. С. К.

10546. Критерии качества воды, определяющие развитие жизни в водотоках и водоемах.— (Aquatic life water quality criteria.—), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 3, 321—331 (англ.)

Для рыбохозяйственного использования водотоков и водоемов в них должны быть созданы условия, которые обеспечивают: нормальный приплод и вкусовые качества рыбы; достаточный улов в единицах веса на единицу площади водоема и на человека в 1 час; качеств. состав видов рыб; устойчивую флору и фауну. Основными критериями, обеспечивающими эти условия, являются: конц-ия растворенного O_2, pH и отсутствие токсичных примесей. Конц-ия растворенного O_2 не должна быть < 5 *мг/л* в течение 16 час. в сутки; в остальное время она не должна снижаться < 3 *мг/л*. pH воды не должен выходить за пределы 5—9. Токсичность следует определять не для отдельных компонентов, а для их смеси, обычно встречающейся в сточных водах. Для определения общей токсичности вводится понятие «предел терпимости» (ПТ) (Tolerance limits-TS). ПТ является такой конц-ией токсичных примесей в воде, при которой они за установленный период времени (напр., 48 час.) убивают 50% подопытных представителей водн. фауны (см. Sewage and Industr. wastes, 1951, **23**, 11, 1380). Для вышеуказанных условий нормального развития рыб в водотоках и водоемах токсичность не должна превышать 48-часового ПТ × × 0,1. С. К.

10547. Опыт увеличения производительности водоочистной установки путем замены отстаивания осветлением воды во взвешенном осадке. Радциг В. А., Кожевникова Е. П., Печеницын П. М., Падучева Н. Н., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1953, № 35, 5—31

На фильтровальной станции городского водопровода был применен способ осветления воды (В) во взвешенном слое. При этом технология обработки В не изменялась. Хлорирование В (дозами 1—3 *мг/л* Cl_2) проводилось перед осветлителями и после фильтров. В качестве коагулятора применялся $Fe_2(SO_4)_3$ (дозы 75—100 *мг/л*). Один отстойник был переделан в осветлитель с дырчатым дном, два другие были переведены на работу со взвешенным слоем без каких-либо конструктивных переделок. Распределение скоростей В по сечению осветлителей (определявшееся введением р-ра NaCl) оказалось более равномерным в осветлителе с дырчатым дном. Устойчивая работа осветлителей со взвешенным слоем наблюдалась при средних скоростях В 0,7—1,0 *мм/сек*. Замена отстойников осветлителями со взвешенным слоем позволила увеличить производительность установки до 170—180% от проектной при одновременном повышении качества осветленной В (прозрачность В перед фильтрами >250 *см* по кресту). Значительной разницы в качестве осветленной В с различных осветлителей не наблюдалось. Расход воды на собственные нужды осветлителей и кварцевых фильтров существенно уменьшился. Улучшение качества В, подаваемой на фильтры, позволило повысить скорость фильтрования с 4,3 до 7*м/час*, увеличить продолжительность фильтроцикла и в летний период пропускать часть В (до 30%) мимо осветлителей непосредственно на фильтры. Н. С.

10548. Щелевой осветлитель. Доросинский Г. П., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1953, № 35, 81—96

Предлагается конструкция осветлителя (О), предусматривающая упорядочение гидравлич. режима введением в зону взвешенного слоя гидравлич. успокоителя; последний состоит из вертикально расположенных щитов-перегородок со щелями между ними. Система щитов-перегородок одновременно является распределителем восходящего потока по живому сечению О (дырчатое дно отсутствует). Расчеты показывают, что для работы О на устойчивом ламинарном режиме с повышенными скоростями восходящего потока необходимо сокращение живого сечения потока. Напр., для щелевого О прямоугольной формы при ширине коридоров в 1 *м* и ширине щелей 0,20—0,05 *м* скорости восходящего потока могут быть увеличены соответственно до 6—20 *мм/сек* против 0,6—0,8 *мм/сек* в существующих отстойниках. На лабор. установке изучалось движение восходящего потока при различных живых сечениях О; наблюдения проводились визуально через стеклянные стенки О; в качестве замутнителей использовались краски и опилки. Опыты показали преимущества щелевой решетки. Н. С.

10549. Опыт применения напорного осветлителя. Радциг В. А., Ипполитов М. Ф., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1953, № 35, 66—80

Для установки осветления, обезжелезнения и умягчения воды (В) производительностью 8 $м^3$/*час* был запроектирован напорный осветлитель (О) диам. 1,5 *м*, высотой 3,9 *м*. Во время предварительной наладки работы О наблюдался интенсивный вынос хлопьев на фильтры по причине недостаточного удаления из В воздуха. После организации непрерывного отвода воздуха в О удалось создать взвешенный слой, и качество осветленной В повысилось; при скорости потока В 1,1—1,2 *мм/сек* прозрачность ее по кресту была 50—75 *см*. Был принят следующий режим, обеспечивающий наилучшее качество осветленной В: одновременная обработка В сульфатом алюминия (дозы 80—100 *мг/л*, считая на продажный продукт), известью и хлором (доза 5—7 *мг/л*). В после О направлялась на кварцевые и Na-катионитные фильтры; подогрев В не производился. Н. С.

10550. Исследование работы радиального отстойника большого диаметра. Доросинский Г. П., Ипполитов М. Ф., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1953, № 35, 97—114

Радиальные отстойники диам. 40 *м*, производительностью 1100—1200 $м^3$/*час* служат для осветления воды,

поступающей от цеха газоочистки металлургич. з-да с конц-ией грубодисперсных примесей 1000—1100 *мг/л*. Испытания проводились при производительностях, составляющих 60—200% от существующей; при этом расчетное время пребывания воды в отстойниках изменялось от 2,5 до 0,75 час. При всех режимах степень осветления воды оставалась практически одинаковой ≈90—92%. Конц-ия грубодисперсных примесей, в среднем равная 75 *мг/л*, в разовых пробах не превышала 200 *мг/л*. При удвоенной производительности нарушался гидравлич. режим отстойника (происходило подтопление переливных бортов сборного желоба, появление застойных зон). Отмечается необходимость уточнения нормативных данных для проектирования радиальных отстойников. Н. С.

10551. Обеззараживание питьевой воды озонированием. Ш е л л е р (Stérilisation de l'eau potable par ozonisation. Essais réalisés avec une station pilote par le service des eaux de la ville de Berne. S c h e l l e r M.), Techn. sanit. et municip., 1954, **49**, № 11, 198—201 (франц.)

Приведены результаты исследований различных типов озонаторов (Вельсбах, Дегремон, Хлоратор, Плак), проведенные на опытной установке. Во избежание коррозии озонаторов необходимо глубокое осушение воздуха (остаточная конц-ия H_2O не должна превышать 0,05—0,1 *г/м*^{3}). Предварительное компремирование воздуха снижает расход электрич. энергии на образование O_3. Лучшие результаты показали озонаторы Вельсбах и Дегремон (общий расход электрич. энергии 24—31 *квт-ч/кг* O_3, в том числе собственно на получение O_3 15—20,3 *квт-ч/кг*, остальное на осушение и компремирование воздуха). Остаточная конц-ия O_3, потребная для обеззараживания воды, зависит от ее качества. Для обеззараживания воды, прошедшей скорые фильтры, доза O_3 составляла 0,125—0,75 *мг/л*. В. К.

10552. Исследование процесса удаления фторидов из воды. Быстрое обесфторивание воды при помощи окиси магния. В е н к а т е с в а р л у, Н а р а я н а - Р а о (Investigations on the removal of fluoride from water: Rapid removal of fluoride with magnesium oxide. V e n k a t e s w a r l u P., N a r a y a n a R a o D.), Indian J. Med. Rec., 1953, **41**, № 4, 473—477 (англ.)

При исходных конц-ях F^- в воде 5,0—20 *мг/л* адсорбцией его MgO в оптимальных условиях (кипячение в течение 5 мин. при кол-ве адсорбента ∼5 *г/л*) можно достичь равновесной конц-ии F^- 0,3 *мг/л*. Адсорбционная емкость MgO при этом составляет 3,94 γ F^- на 1 *мг* MgO (без кипячения 0,75 γ на 1 *мг*). Одна и та же навеска адсорбента может быть многократно использована до полного его насыщения, при этом наблюдается постепенное повышение равновесной конц-ии F^- вплоть до предельно допустимой (1,0 *мг/л*). Вода после ее обработки MgO имеет pH ∼10,5; конц-ия в ней Mg^{2+} ∼20 *мг/л* (допустимое значение pH питьевой воды 10,6, конц-ия Mg^{2+} 125 *мг/л*). Описываемый метод обесфторивания воды весьма удобен для индивидуальных домашних хозяйств. О. М.

10553. Исследование процесса удаления фторидов из воды. Факторы, влияющие на адсорбцию фторидов окисью магния. В е н к а т е с в а р л у, Н а р а я н а - Р а о (Investigations on the removal of fluoride from water: factors governing the adsorptions of fluoride by magnesium oxide. V e n k a t e s w a r l u P., N a r a y a n a R a o D.), Indian J. Med. Res., 1954, **42**, № 1, 135—140 (англ.)

Основными факторами, влияющими на процесс адсорбции фторидов MgO, являются т-ра, время контакта и кол-во адсорбента. С повышением т-ры до 70° величина адсорбции резко возрастает; дальнейшее повышение т-ры до 100° не приводит к существенному увеличению этой величины. Адсорбция при 40° и времени контакта ∼30 мин. примерно равна адсорбции при 60—70° и времени контакта ∼2 мин. (7,5 γ на 1 *мг* MgO при исходной конц-ии F^- ≈ 20 *мг/л* и 0,2% суспензии MgO). На основании проведенных опытов может быть предложена следующая схема обесфторивания воды. Исходная вода подается в смеситель, где нагревается до 40—70° и обрабатывается расчетным кол-вом MgO (0,2—0,5%-ная суспензия) при непрерывном перемешивании. По достижении требуемой конц-ии F^- вода может быть осветлена в отстойниках или на механич. фильтрах. О. М.

10554. Экспериментальное сравнение различных методов умягчения воды. Г е р р е (Fiche relative a des expériences d'adoucissement d'eau effectuées par le service du génie militaire. G u e r r é e), Techn. sanit. et municip, 1954, **49**, № 11, 193—197 (франц.)

Для предотвращения отложения твердой накипи на стенках труб и аппаратуры в системе горячего водоснабжения при исходной общей жесткости воды 6—7 *мг-экв/л* наилучшей по качеств. эффекту и стоимости оказалась обработка $(NaPO_3)_6$. Na-катионирование эффективно, но дорогостояще. Были исследованы также электростатич. и электромагнитный методы. При первом обрабатываемая вода протекает через сосуд с аксиально расположенным катодом — источником электронов, поток которых, проходя через воду, препятствует кристаллизации солей жесткости. При электромагнитном методе обрабатываемая вода протекает в электромагнитном поле, перпендикулярном направлению ее потока; соли жесткости выпадают при этом в виде шлама, удаляемого продувкой. Оба электрометода не позволяют полностью устранить образование накипи, но образующиеся отложения толщиной до 1—2 *мм* имеют рыхлую структуру и легко отслаиваются. Одновременно с этим наблюдается язвенная коррозия металла. О. Л.

10555. Обмен ионов при подготовке воды для питания паровых котлов. Ч и г а л (Výměna iontů při úpravě vod, zejména napájecí vody pro parní kotle. Č í h a l K a r e l), Průmysl potravin, 1954, **5**, № 2, 53—57 (чеш.)

Описаны схемы раздельного и совместного H-Na-катионирования воды. З. Б.

10556. Совместное H-OH-ионирование на тепловой электрической станции Албани. Ф и н н е г а н, М и л л е р (Mixed bed demineralizers the answer for Albany station. F i n n e g a n T h o m a s, M i l l e r D u r a n d o), Electric Light and Power, 1954, **32**, № 12, 118—122 (англ.)

Обессоливание добавочной воды на станции Албани (давл. 100 *ат*) осуществлено по принципу совместного H-OH-ионирования. Сопоставление экономич. показателей работы обессоливающей установки и испарителей (работающих в практически идентичных условиях на станции Дюнкерк) показало, что стоимость обессоливания составляет ∼70% от стоимости получения дистиллата на испарителях. Обессоленная вода характеризуется солесодержанием 0,05—0,15 *мг/л* и кремнесодержанием 0,02—0,04 *мг/л* (при соответственно гарантируемых величинах 0,5 и 0,1 *мг/л*). При добавке обессоленной воды ∼0.5% солесодержание котловой воды оказывается ⩽100 *мг/л*. В результате автоматизации на обслуживание водоподготовки всей станции (4 блока: котел-турбина по 100 000 *квт*) требуется 3 чел-час в день (описание автоматизации и расположения контрольно-измерительных приборов

приводится). На аналогичной обессоливающей установке станции Гунтлей автоматизированы также процессы приготовления регенерирующих р-ров к-ты и щелочи. О. М.

10557. **Обезжелезнение воды в отстойниках.** Мецлер (Wasserenteisenung mit Absetzbecken in Produktionsbetrieben mit Eigenkraftanlagen. Metzler Werner), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1955, 5, № 1, 34—37 (нем.)

Перед подачей обрабатываемой воды на катионитные фильтры ее необходимо освободить от основного кол-ва растворимых солей железа. Лучше всего это осуществляется в отстойниках различных конструкций после аэрации воды и добавления к ней извести. Описаны проектирование и условия эксплуатации отстойных сооружений для обезжелезнения конденсата из конденсаторов смешения с примесью сырой воды ~25—30%. Остаточная конц-ия Fe составляет при этом 1—2 *мг/л*. О. М.

10558. **Обескремнивание воды по способу Лейна.** Зейб (Die Entfernung von Kieselsäure aus Wasser nach dem Leuna-Verfahren Seyb E.), Chemiker-Ztg, 1954, 78, № 23, 800—804 (нем.; резюме англ., франц., итал.)

Магнезиальное обескремнивание воды по способу Лейна (практикуемое, начиная с 1937 г.) в настоящее время осуществляется при помощи доломита (CaO ~50% и MgO 30—35%) или известкового молока с добавлением MgO в реакторах-осветлителях с рециркуляцией шлама ($CaCO_3 + MgSiO_3$). Время пребывания воды в реакторе 2 часа, т-ра 30—33°, остаточная конц-ия SiO_2 после реактора ~2,0 *мг/л*. Для снижения остаточной конц-ии SiO_2 до 0,4—0,8 *мг/л* вода после реактора поступает на механич. фильтр, наполненный зернами магномассы или кварца, где происходит дополнительная кристаллизация $MgSiO_3$. Применение кварца при т-ре воды 30—33° не приводит к обогащению ее SiO_2. Способ дает лучшие результаты в водах с высокой карбонатной жесткостью (⩾ 3,5 *мг-экв/л*). Иногда щелочность обескремненной и умягченной воды (порядка 0,45 *мг-экв/л*) нейтрализуется газообразным SO_2, одновременно связывающим растворенный O_2. О. М.

10559. **Обезмасливание пара и конденсата.** Шуман (Entölung von Dampf und Kondensat. Schumann E.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1954, 6, № 12, 474—478 (нем.)

Для обезмасливания (О) пара применяются механич. пароочистители (центробежного, отражательного или комбинированного типов, иногда снабженные насадкой активного угля), а также промывка пара водой (пропуск потока пара через слой воды, иногда содержащий $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$). Для О конденсата применяются отстойники различных конструкций, обычно высотой 1,5—2,0 *м* со временем пребывания конденсата ~1 часа (при т-ре ~50—60°). О конденсата осуществляется и на коксовых и угольных фильтрах. Маслоемкость кокса составляет 2—10% от его веса; эмульсии коксовой насадкой не разрушаются. Маслоемкость активного угля при остаточной конц-ии масла 1 *мг/л* составляет 20%, при 3 *мг/л* 30%, при полном насыщении угля 80%. О активным углем целесообразно при конц-ии масла < 10 *мг/л*, в противном случае требуется предварительное О в отстойниках. Регенерация отработанных угольных фильтров мало экономична. Наиболее эффективно хим. О путем коагуляции дозами $Al_2(SO_4)_3$ < 30 *мг/л* при pH 5,8—6,2; остаточная конц-ия масел при этом составляет < 1 *мг/л*. Наиболее употребительный метод определения масла — фотонефелометрич., чувствительность которого 0,3 *мг/л*; время проведения анализа 15 мин. О. М.

10560. **Образование медных накипей в паровых котлах.** Кострикин Ю. М., Манькина Н. Н., Теплоэнергетика, 1955, № 2, 31—35

Авторами выдвигается предположение, что основной причиной образования «медных» накипей (МН) в паровых котлах являются чрезмерно большие тепловые напряжения отдельных участков поверхности нагрева. Проведенные исследования показали: 1) при тепловых напряжениях, меньших некоторого предела, МН вообще не образуются; напр., в котле ТМ-200 МН не появлялись при тепловых нагрузках < 180—200 тыс. *ккал/м²* час; 2) увеличение общей конц-ии Cu в котловой воде не отражается на скорости процесса; 3) в МН почти все кол-во Cu находится в виде металла; слой, омываемый водой, содержит наибольшее кол-во Cu до 90—95%; 4) в начальной стадии образования накипи Cu выделяется в виде отдельных весьма пористых бугорков размером 0,1—1,0 *мм*; 5) повышение конц-ии Cu в котловой воде происходит почти в той же степени, что и хорошо растворимых солей. Процесс выделения Cu рассматривается как электрохим., протекающий по схеме: $Cu^{2+} + 2e = Cu$; источником электронов является металлич. Fe. Предполагается, что Cu в щел. котловой воде находится в виде комплексных ионов $[CuA_m]$; природа аддента A и число их *m* могут быть различными и это, очевидно, обусловливает различную величину теплового напряжения, при котором начинается выделение МН. Окислы Fe, обнаруживаемые в МН, входят в состав накипи как механически задерживаемые примеси. Н. С.

10561. **Проблемы обезвреживания сточных вод в Европе. Отчет о научной командировке представителей организации Европейского экономического сотрудничества.** Липольт (Europäische Abwasserprobleme. Bericht über eine Studienreise der OEEC. Liepolt Reinhard), Österr. Wasserwirtsch., 1954, 6, № 11, 265—276 (нем.)

Освещены вопросы законодательства по сбросу сточных вод (СВ) в водоемы в отдельных странах. Отмечается необходимость создания международного органа по координации научных исследований в области обезвреживания СВ. Наиболее актуальная проблема очистки бытовых СВ — борьба с пенообразованием в случае наличия в СВ синтетич. детергентов. Механич. и биохим. очистка СВ сульфит-целлюлозных з-дов нецелесообразна. Утилизация их также пока не имеет практического успеха. Единственно возможный в настоящее время способ их обезвреживания — выпаривание и сжигание остатков (Швеция, ГФР). В Швеции хорошо решен вопрос очистки СВ сахарной пром-сти путем введения оборота промывных вод после отстаивания и хлорирования (0,5 *кг* Cl_2 на 1 *м³* воды). Необходимо создание заводских и полевых лабораторий и автоматизированных контрольных станций в наиболее важных точках наблюдения за состоянием водотоков. Такие станции с автоматич. определением pH, конц-ии солей и растворенного O_2 имеются в Гюльсе (ГФР). Н.-и. ин-том в Уотфорде (Англия) поставлены широкие исследования по биохим. очистке на биофильтрах СВ, содержащих соли тяжелых металлов; кроме того, ведутся работы по созданию автоматич. пробоотборников и изысканию метода автоматич. определения O_2. С. К.

10562. **Спуск в море сточных вод. (Конгресс в Бордо).** Готье (Congrès de Bordeaux. Déversement en mer des eaux usées. Gaultier M. R.), Techn. sanit. et municip., 1954, 49, № 8-9, 146—164, 166 (франц.)

Специфика спуска сточных вод (СВ) в море состоит в том, что т-ра моря обычно значительно ниже т-ры СВ, а соленость много выше. Поэтому при выпуске СВ на значительную глубину они, всплывая, распределяются

по поверхности моря в виде очень тонкого слоя. Зависимость величины поверхности этого слоя от численности населения, обслуживаемого канализацией, выражается ф-лой: $A=1{,}4\,(3{,}3-p)$, где A—площадь моря в *га*, по которой распределяются СВ, p — логарифм числа тысяч жителей, обслуживаемых канализацией. Конц-ия растворенного O_2 в морской воде всегда меньше, чем в пресной. Основными источниками его пополнения являются: волнение, фотосинтетич. деятельность водорослей и абсорбция из атмосферы. Биохим. процессы разложения органич. примесей СВ в морях и океанах протекают много медленнее по сравнению с пресноводными бассейнами. Соответственно скорость понижения величины БПК морской воды много медленнее, чем пресной. Большинство исследователей считает, что выживаемость патогенных микробов в морской воде довольно велика. Л. Д.-Д.

10563. Развитие очистки бытовых и промышленных сточных вод. Хусман (Stand und Entwicklungstendenzen der Abwasserreinigung unter besonderer Berücksichtigung der industriellen Abwässer. Husmann Wilh.), Schweiz. Bauzeitung, 1955, **73**, № 4, 50—54 (нем.)

Для очистки сточных вод (СВ) текстильной пром-сти (от отбелки и крашения) в ГФР была сооружена опытная установка, состоящая из усреднителя-смесителя, биофильтра, вторичного отстойника, метантенка и подсушивающих площадок. Установка предусматривала возможность возвращения (рециркуляцию) воды после вторичного отстойника на биофильтр. Наилучшие результаты были получены при соотношении исходной воды к рециркулирующей равном 1 : 3, что соответствовало нагрузке в 9 *м³/сутки* на 1 *м³* сооружения. $БПК_5$ снижалось при этом с 440 до 107 *мг/л* (на ~ 75%). Для очистки СВ молочной пром-сти в Англии используются так называемые двухступенчатые фильтры с изменяющейся последовательностью фильтрования (биофильтры с перемежающимся фильтрованием). По производительности эти фильтры занимают среднее положение между обычными и высоконагруженными биофильтрами; они не восприимчивы к изменениям р-ции и конц-ии жидкости. Каждый из фильтров попеременно работает сначала как первая, а затем как вторая ступень. Для очистки СВ дрожжевых з-дов используется процесс анаэробного сбраживания в метантенках; при этом снижение $БПК_5$ достигает 75% (при начальной величине 6000 *мг/л*). С. К.

10564. Сооружения для очистки бытовых сточных вод городского района Грейт-Торрингтона. Дайер (Sewage disposal works for the borough of Great Torrington. Brief description. Dyer A. E.), J. and proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 3, 198—200 (англ.)

Очистная станция в Торрингтоне производительностью 7600 *м³/сутки*, построенная в сентябре 1952 г., работает при высоком соотношении объемов сточных вод (СВ) молочной пром-сти и бытовых СВ, составляющем 10 : 1. БПК промышленных СВ достигает 1100 *мг/л*, бытовых СВ 350 *мг/л*, смеси СВ, поступающих на станцию, 930 *мг/л*. В состав сооружений входят отстойники и двухступенчатые биофильтры с перемежающимся фильтрованием. Зимой наблюдалось зарастание поверхности биофильтров грибами и слизью, однако качество выходящего стока оставалось удовлетворительным; БПК колебалось в пределах 4—16 *мг/л*, конц-ия грубодисперсных примесей в пределах 12—40 *мг/л*. После замены верхнего слоя загрузки на более крупную зарастания прекратились. С. К.

10565. Модификации процесса очистки сточных вод с активным илом. Эдуардс (Modifications in aeration and activated sludge process offer flexibility. Edwards Gail P.), Civil Engng, 1953, **23**, № 5, 34—37 (англ.)

Описаны современные модификации процесса очистки сточных вод (СВ) с активным илом (АИ). В процессе «биоосаждения» СВ насыщаются O_2 и подаются в нижнюю часть осадителя с АИ. СВ, поднимаясь вверх, проходят через АИ, ограничивая его агломерацию. Вследствие высокой растворимости O_2 в СВ нет необходимости во введении O_2 в осадитель, но часть выходящего из осадителя стока повторно насыщается O_2 и вновь поступает в осадитель. В методе Логана введена 3-, 4-кратная рециркуляция выходящего стока и возвратного ила при времени пребывания СВ в сооружении ~ 1 часа. Рециркуляция используется для поддержания массы АИ в более подвижном и активном состоянии. В так называемом аэроакселераторе в центральную секцию снизу поступают СВ и воздух; смесь поднимается и переливается в периферийную секцию, в которой она разделяется: осветленная СВ поступает в периферийные желоба, а большая часть АИ возвращается в центральную секцию. Метод Гансона состоит в предварительной аэрации СВ с регенерацией первичного ила, который после этого снова подается в поступающую СВ. При вспухании ила, вызванном наличием в бытовых СВ промышленных СВ с большой конц-ней органич. примесей, Крауз предложил добавлять в аэротенк смесь АИ с падиловой жидкостью из метантенка. Смесь предварительно аэрируется. Приведено описание ряда других модификаций. С. К.

10566. Очистка бытовых сточных вод изолированных зданий. Финч (Sewage disposal for isolated buildings. Finch James T.), Plumber and J. Heat., 1953, **75**, № 889, 29—31 (англ.)

При проектировании сооружений для очистки бытовых сточных вод небольших зданий следует учесть, что перегрузка сооружений менее опасна, чем недогрузка. Для зданий с постоянным контингентом жителей рекомендуются постоянно действующие очистные установки, для зданий с непостоянным контингентом жителей — периодически работающие установки. При устройстве септиков необходимо предотвращать попадание в них больших кол-в жиров, подвергая сточные воды в случае надобности предварительной обработке сульфатом Fe. Воды домашних гаражей после отделения всплывающих масел можно сбрасывать в ливневую канализацию. Воды от стирки могут быть использованы для орошения после усреднения. В зависимости от проницаемости грунтов профильтрованные бытовые воды можно использовать для орошения или сбрасывать в поглощающие колодцы. С. К.

10567. Влияние на почвы орошения бытовыми сточными водами. Стил, Берг (Effect of sewage irrigation upon soils. Steel Ernest W., Berg E. J. M.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 11, 1325—1339 (англ.)

Проведены лабор. опыты для определения сравнительного воздействия орошения (О) бытовой сточной водой (СВ) и водопроводной водой на физ. и хим. свойства различных почв. Для опытов брались: суглинок после десятилетнего О СВ, суглинок, не подвергавшийся О, заиленный суглинок, супесок, песок и супесок с большим кол-вом мелких частиц известняка. О СВ не дало заметно лучших результатов по сравнению с О водопроводной водой. Также не было установлено заметной разницы в поведении различных грунтов в процессе О. О СВ способствовало накоплению хлоридов, что уменьшало скорость капиллярного поднятия влаги в почве. Хлориды легко вымывались при более интенсивной подаче воды для О. В результате О СВ происходило незначительное накопление органич. в-в, фосфора и бора, а также некоторое увеличение объема пор и улучшение структуры почвы. С. К.

10568. **Проблема сброса промышленных отходов в водотоки. Фейбер** (The future of waterborne wastes. Faber Harry A.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 10, 466—470 (англ.)

В США из 11800 муниципалитетов, имеющих канализацию, 3500 полностью очищают свои сточные воды (СВ), 3100 производят частичную очистку и 5200 вовсе не имеют очистных сооружений. Из 10400 з-дов очистка СВ осуществлена на 2600; по 4100 данные отсутствуют и 3700 не имеют очистных сооружений. В связи с прогрессирующим ростом водопотребления ресурсы воды, вследствие сброса СВ, сокращаются. Разрешение задачи обезвреживания СВ может идти по двум направлениям: 1) очистка СВ с целью сброса их в водотоки и водоемы и 2) очистка СВ с целью их повторного использования. При спуске СВ в водотоки потребна только такая их очистка, при которой загрязнение водотока не препятствовало бы его использованию для бытовых и промышленных надобностей. При повторном использовании к очистке СВ могут быть предъявлены менее строгие требования, а именно, возможность их использования в данной конкретной области. Повторное использование СВ может быть осуществлено как внутри самого предприятия (при соответствующем уменьшении сброса СВ в водотоки), так и в более широком масштабе, напр., использование в произ-ве очищ. городских СВ с последующим возвращением их на городские очистные сооружения. С. К.

10569. **Возможность присоединения промышленных сточных вод к городской канализации. Эстрада, Элайас, Уист** (Acceptability of industrial wastes in public sewers. Estrada Alfred A., Elias George A., Wiest Gordon J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 1, 40—48 (англ.)

Изложены основные положения для решения вопроса о присоединении промышленных сточных вод (СВ) к городской канализации. Дан перечень различных промышленных СВ с их краткой характеристикой и указанием на возможность совместной очистки их с бытовыми СВ. С. К.

10570. **Строительство и эксплуатация промышленной канализации. Смит** (Construction and maintenance of industrial sewers. Smith Ernest K.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 11, 1377—1381 (англ.)

Описан опыт строительства и эксплуатации промышленной канализации заводов Кодак, принимающей сточные воды (СВ) от произ-ва бумаги, желатина, H_2SO_4, искусств. кожи, витаминов и отходов от регенерации серебра, р-рителей и пр. СВ имеют т-ру $\sim 55°$ и резкоколеблющийся pH. Для диаметра сети < 840 *мм* применяются глазурованные керамиковые трубы. Для диаметра > 840 *мм* бетонные трубы, выложенные глазурованными керамическими плитками. Стыки заделываются сухим джутом или асбетом и заливаются горячим серо-цементом. Для СВ, содержащих 2% H_2SO_4, применены трубы из нержавеющей стали. Сеть оборудована сигнальной аппаратурой, регистрирующей момент появления взрывоопасной конц-ии газов. Очистка сети производится механически. После 9 лет эксплуатации сеть находится во вполне удовлетворительном состоянии. С. К.

10571. **Сокращение промышленных отходов. Хеллер, Уэнгер** (Contribution of management and chemical engineering to process waste control. Heller A. N., Wenger M. E.), Chem. Engng Progr., 1954, **50**, № 11, 546—551 (англ.)

В результате изменения технологич. операций в процессе произ-ва синтетич. фенола (удаление кубовых остатков водой (В), нагретой до 95°; введение в оборот этой В после выделения из нее фенолов; применение при нейтр-ции $C_6H_5SO_3H$ вместо свежей В жидкой фазы из кубов дистилляции фенола и т. д.) расход свежей В сократился на 95,5%. Сброс сточных вод сократился на 97,1%. В канализацию сбрасывается лишь отработанная щелочь от очистки бензола. С. К.

10572. **Современные методы удаления и использования сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Мак-Рей** (Modern waste disposal and recovery in a petroleum refinery. McRae A. D.), Chem. in Canada, 1954, **6**, № 4, 37—40 (англ.)

Для борьбы с загрязнением питьевых водоисточников, а также воздуха на нефтеперерабатывающем з-де в Карнна отходящие газы от каталитич. крекинга используются для обработки сбросных щелоков и кислого конденсата каталитич. дистилляции. Обработка производится в башне при т-ре 200—260°. Кислый конденсат, содержащий 0,25—0,35% H_2S, 0,30—0,35% NH_3 и 500—700 *мг/л* фенолов, поступает в верхнюю часть башни; предварительно перед поступлением в башню из него выделяется основная масса фенолов в виде товарного продукта. Сбросные щелока поступают в среднюю часть башни, их уд. вес должен быть не выше 1,1 во избежание кристаллизации Na_2CO_3 и $Na_2S_2O_3$ в нижней части башни, куда подаются газы крекинга, содержащие 11% CO_2, с небольшой примесью CO, O_2 и SO_2. Для более полного окисления полисульфидов в башню может дополнительно подаваться воздух. Отходящие из башни газы, содержащие H_2S, аммиак и фенолы, сжигаются. Воды, прошедшие хим. очистку в башне, поступают на биохим. очистку, осуществляемую посредством спец. культур бактерий, окисляющих фенолы до CO_2 и H_2O. При биохим. очистке требуется подпитка воды солями NH_4^+, PO_4^{3-} и NO_3^-. Предварительное выделение нефти из воды производится путем отстаивания, остающиеся нефтяные эмульсии проходят двойное центрифугирование. Осадки из отстойников после обезвоживания и удаления из них нефти сжигаются в электропечах при т-ре, исключающей спекание. Л. М.

10573. **Гравитационное отделение нефти. Элкин, Соден** (Gravity separation of oil. Elkin H. F., Soden W. E.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 7, 854—861 (англ.)

В развитие расчета нефтеловушек (Н) миним. диаметр частиц нефти принимается равным 0,015 *см* вместо 0,02 *см*. Односекционная форма Н предпочитается двухсекционной. Миним. площадь A_H поверхности H может быть рассчитана по ф-ле: $A_H = FQ_m/V_t$, где F — фактор турбулентности и «короткого замыкания», Q_m — расход воды, а V_t — скорость всплывания частиц нефти с диам. 0,015 *см*. Миним. площадь поперечного сечения Н: $A_C = Q_m/V_t$, где V_H — горизонтальная скорость потока, не превышающая 15-кратной скорости всплывания частиц нефти (максим. величина V_H 15 *мм/сек*). Миним. соотношение глубины d и ширины B: $d/B = 0{,}3$. Расчет исключает необходимость использования числа Рейнольдса при определении периметра секции Н. Вместо водослива в конце Н предусмотрена стенка с вертикальными прорезями шириной $\sim 3{,}0$ *мм*. На вновь проектируемых з-дах для лучшего разделения нефти и воды целесообразно устройство раздельных сетей канализации для бытовых, ливневых, условно чистых и нефтесодержащих стоков. С. К.

10574. **Очистка сточных вод металлообрабатывающей промышленности. Уотсон** (The treatment of complex metal-finishing wastes. Watson K. S.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 2, 182—196 (англ.); Steel Process., 1954, **40**, № 6, 376—382, 397, 399 (англ.)

На з-де «Дженерал Электрик Компани» сточные воды (СВ) образуются от цехов травления, гальванопокрытия, закрепления, гальванизации в анодном пространстве и других операций. З-д имеет 3 канализационных сети для СВ: 1) кислых травильных; 2) промывных, содержащих цианиды; 3) промывных, содержащих Cr, Al и Cu. На станции очистки промывные СВ, содержащие Cr^{6+}, подкисляются частью кислых травильных СВ и обрабатываются железным купоросом. За 10 мин. Cr^{VI} восстанавливается до Cr^{3+}. Затем все ионы тяжелых и цветных металлов осаждаются известью. Конц-ия Cr^{6+} снижается при этом с 5,0 *мг/л* до 0,1 *мг/л*. В СВ, содержащие цианиды, добавляется известь до pH 8,5, и затем они обрабатываются Cl_2 в течение 3 час. с расходом его из расчета 3 *мг* Cl_2 на 1 *мг* CN^-. После хлорирования вода перемешивается 30 мин. и отстаивается 4 часа. Конц-ия цианидов снижается с 33 *мг/л* до 0. Травильные р-ры нейтрализуются известью отдельно от хромсодержащих. pH при этом повышается от 1,0 до 10,0. Все осадки смешиваются вместе и обезвоживаются на 2 барабанных вакуум-фильтрах диам. 1,5 и длиной 2,1 *м* каждый. После полной очистки общий сток, сбрасываемый в озеро Эрио, имеет следующий состав: pH 7,3—7,7, цианиды 0, Cr^{6+} — 0,19, Cu^{2+} — 0,16, Zn^{2+} — 0, Al^{3+} — 0,33, Fe^{3+} — 0,75 *мг/л*. Л. М.

10575. Использование прудов для очистки сточных вод металлургических заводов. Гриффит (Lagoons for treating metalworking wastes. Griffith Charles R.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 2, 180—189 (англ.)

Описан опыт очистки в прудах промышленных сточных вод (СВ), содержащих эмульсии масел (~2500 *мг/л*), отработанные к-ты, щелочи и грубодисперсные примеси (~ 1500 *мг/л*). СВ (54—67,5 $м^3/час$) поступают в систему 4 прудов. В первом (при времени пребывания ~ 3 суток) выделяется 96,4% масел и 94,7% грубодисперсных примесей, а также снижается БПК на 74,2%. Во втором пруду при том же времени пребывания, что и в первом, конц-ия остающихся масел снижается на 1,8%, а БПК на 9,5%. В третьем (при времени пребывания воды 96 час.) конц-ия остающихся масел снижается на 0,6%, БПК на 6,9%. В четвертом пруду СВ пребывают 40 суток и сбрасываются из него в водоем, освобожденные (по сравнению с начальными конц-иями) на 99,5% от масел и на 99,2% от грубодисперсных примесей; общее снижение БПК составляет 97,9%. Очистка происходит за счет аэрации воды при переливах ее из одного пруда в другой, а также за счет поверхностной аэрации. С. К

10576. Удаление цианидов и железа из сточных вод. Симпсон, Самсел (Cyanides and iron removed by small batch type plant. Simpson R. W., Samsel J. J.), Wastes Engng, 1954, **25**, № 4, 168—170 (англ.)

На з-де по произ-ву машин для трикотажной пром-сти образуются следующие сточные воды с содержанием: 1) цианидов, 2) грубодисперсных примесей и хромовой к-ты, 3) машинных масел (промывные воды). Суточное кол-во сточных вод, содержащих цианиды и хромовую к-ту, совместно собирается в резервуар, где производится восстановление Cr^{6+} в Cr^{3+} (снижение pH до 2,0 добавкой H_2SO_4 и введение метабисульфита), а затем окисление цианидов в цианаты с последующим гидролизом последних до NH_3 и CO_2 (доведение pH до 8,5 добавкой NaOH и введение 8-кратного кол-ва от веса цианидов гипохлорита кальция). При этом одновременно осаждаются ионы тяжелых металлов, в том числе и Cr^{3+}. Продолжительность хлорирования 8 час. при слабом перемешивании. После отстаивания вода спускается в водоем, а осадок направляется на дренирующие площадки. При таком способе очистки конц-ия цианидов снижается на 98,5%, Fe—на 91,6%. Л. М.

10577. Очистка сточных вод, образующихся при добыче и переработке угля. Мюллер-Нёйхаус (Die Behandlung des Abwassers der Steinkohlengewinnung und -veredlung. Müller-Neuhaus Günter), Gas- und Wasserfach., 1954, **95**, № 18, 573—579 (нем.)

Шахтные воды (В) могут быть использованы для обогащения угля или для медицинских солевых ванн. Для осаждения из них сульфатов и сульфитов рекомендуется обработка их известью с последующей продувкой воздухом. В процессе мокрого обогащения угля рекомендуется применять оборот В с промежуточным ее отстаиванием и в некоторых случаях с коагуляцией известковым молоком и солями Fe, для ускорения процесса целесообразна добавка крахмала. В от тушения кокса подвергаются лишь отстаиванию; возможно их многократное использование. В от промывки газа служат сырьем для получения $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl. Фенолсодержащие сточные воды от процессов газификации экстрагируются феносольваном или бензолом, при этом достигается снижение конц-ии фенолов до ~90%. С. К.

10578. Снижение загрязнения сточных вод, образующихся при отделке хлопчатобумажных тканей, в результате замены химических реагентов в технологическом процессе. Масселли, Берфорд (Pollution reduction in cotton finishing wastes through process chemical changes. Masselli Joseph W., Burford Gilbert), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 9, 1109—1116 (англ.)

Произведено обследование сточных вод (СВ) хлопчатобумажной ф-ки, образующихся при обработке ткани после шлихтования, в процессах мойки, крашения, набивки, отбелки и мерсеризации. Обследование показало, что от 70 до 80% БПК обусловлено поступлением в СВ реагентов, применяемых в технологич. процессе, и 20—30% в-вами, экстрагируемыми из хлопка в процессе его мойки. Главными источниками БПК являются (в %): крахмал 30—60, мыло 35, CH_3COOH 10—15. Замена мыла на детергенты с низким БПК позволит снизить загрязнения на 15—35%. Замена CH_3COOH на H_2SO_4 с последующей промывкой ткани снизит кол-во загрязнений на 5—15%. Замена CH_3COOH сульфатом аммония в процессе крашения снижает БПК, соответствующего стока на ~70—80%. Вместо крахмала для шлихтования можно применять карбоксиметилцеллюлозу (3% БПК) и другие эфиры целлюлозы. Снижение загрязнения может быть также достигнуто за счет повторного использования щел. р-ров и введения непрерывной промывки по принципу противотока. С. К.

10579. Очистка и сброс сточных вод свеклосахарных заводов. Нольте (Reinigung und Beseitigung von Abwässern der Rübenzuckerfabriken. Nolte Ernst), Oesterr. Wasserwirtsch., 1955, **7**, № 3, 62—65 (нем.)

Рекомендуется следующая схема очистки сточных вод (СВ) сахарной пром-сти: все СВ обрабатываются раздельно; СВ от водоподготовки, от охлаждения насосов и от регенерации ионитов (используемых при очистке сока) исключаются из оборота; прессовые и батарейные СВ возвращаются в батареи, часть прессовых СВ подается на экстракционные колонки; отдельные оборотные циклы образуют промывные СВ и воды от барометрич. конденсаторов; избыточное кол-во СВ подается на поля фильтрации или орошения, поля орошения не должны иметь дренажей. С. К.

10580. Очистка сточных вод предприятий молочной промышленности в США. Рудолфс (Zuivering van het afvalwater aan de zuivelbedrijven in

de Verenigde Staten van Amerika. Rudolfs Willem), Landbouwkund. tijdschr., 1954, **66**, № 10, 675—681 (голл.)

Переработка 1 *т* молока обусловливает сброс сточных вод (СВ) с величиной БПК 4 *кг*. Методы механич. очистки СВ малоэффективны. Коагулирование $Ca(OH)_2$ и $Al_2(SO_4)_3$ не экономично. В США в настоящее время практикуются следующие методы очистки рассматриваемых СВ. 1. Очистка на полях фильтрации, а также орошение лугов с периодич. перепахиванием орошаемых участков (норма нагрузки ~1 $м^3$ СВ на 20—25 $м^2$ участка); во избежание развития гнилостных процессов практикуется введение $NaNO_3$ в дозах 300—600 *г* на 1 *кг* БПК, а для устранения закисления почв — известкование 2. Аэрация СВ в усреднительном резервуаре в течение 18—20 час. при расходе воздуха 6 $м^3$/*мин* на 100 *кг* БПК (снижение БПК на 30—60%); для полной очистки подача воздуха должна быть увеличена до 25 $м^3$/*мин*. 3. Очистка на биофильтрах (БФ) в сочетании со вторым методом. Рекомендуется применять одно- или двухступенчатые БФ с многократной рециркуляцией СВ. Нагрузка ~500 *г* БПК на 1 $м^3$ загрузки БФ (снижение БПК на 75—80%). При двухступенчатой очистке нагрузка на первый БФ 750—1000 *г* на 1 $м^3$ загрузки (снижением БПК на 60—70%), на второй ~750 *г*/$м^3$ (общее снижение БПК 90—95%). 4. Аэрация с применением активного ила, с использованием избытка его в качестве удобрения (доза ила 500 *л* на 1 *кг* БПК). О. Л.

10581. **Внутризаводской контроль сточных вод молочной промышленности. Уотсон** (In-plant control of dairy wastes. Watson Clifford W., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 1, 55—59 (англ.)

Указывается на основные источники потерь в молочной пром-сти, связанные с несовершенством технологич. аппаратуры и самих процессов. Молочные продукты поступают в сток в результате утечки, разлива, замерзания молока, при смыве остатков и за счет выбросов при испарении молока под высоким вакуумом. Необходимо упорядочение технологич. процесса, организация хорошо оборудованных сборных пунктов для молока и утилизация отходов. Опыт специально организованной для этой цели компании, объединяющей 135 отдельных установок, показал, что за счет указанных мероприятий возможно сохранить ~9 *т* молочных продуктов в сутки (с переработкой их на корм животным) и снизить ежесуточное загрязнение водотоков органич. примесями на 750 *кг* БПК. Указанным, однако, не снимается с повестки дня проведение мероприятий по очистке сточных вод з-дов молочной пром-сти. С. К.

10582 П. **Способ предупреждения образования накипи в котлах** (Verfahren zur Verhinderung bzw. Erschwerung von Kesselsteinansatz) [Ernst Kreiselmaier Wasser- und Metall-Chemie]. Пат. ГФР 886277, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8646 (нем.)]

Поверхность нагрева обрабатывается горячими р-рами гидроокисей или карбонатов щел. металлов или их смесью. Для этой же цели могут быть использованы отработанные щел. р-ры от промывки котла, проводимой с целью удаления накипи. З. Л.

10583 П. **Аппарат и метод деаэрации воды. Киттредж** (Apparatus and method for deaerating water. Kittredge Arthur E.) [American Water Softener Co.]. Пат. США 2689018, 14.09.54

Термич. деаэратор отличается тем, что деаэрируемая вода разбрызгивается в атмосфере греющего пара, прошедшего предварительно теплообменник, в который поступает вода, нагретая при разбрызгивании ее в верхней части деаэратора. В. К.

10584 П. **Способ обескремнивания вод с низкой карбонатной жесткостью. Рейхельт** (Verfahren zur Entkieselung von carbonathärtearmen Wässern. Reichelt Hellmuth). Пат. ГДР 6371, 5.01.54

Применение общепринятого способа магнезиального обескремнивания (известью и MgO) при обработке вод с низкой карбонатной жесткостью обычно не дает желаемых результатов (остаточная кон-ция SiO_2 > 1,0 *мг/л*.) Для улучшения эффекта обескремнивания в этих случаях предлагаются следующие способы: введение в воду взвеси, состоящей из карбонатов или гидроокисей щел.-зем. металлов, и газообразной углекислоты; пропускание через OH-анионит части исходной воды, в которую предварительно введена углекислота, при этом некарбонатная жесткость переходит в карбонатную. При вышеуказанных способах предварительной обработки воды для обескремнивания целесообразно применять обожженный доломит. Н. С.

10585 П. **Метод подготовки воды для производственных и бытовых надобностей** (Framgangsmåte ved tilberedning av drifts og bruksvann) [Chemische Werke Albert]. Норв. пат 83938, 5.07.54

При фосфатировании воды с целью ее стабилизации в ряде случаев наблюдаются развитие микроорганизмов и появление биологич. обрастаний, для которых фосфаты являются питательным субстратом. В качестве меры борьбы предлагается одновременно с полифосфатами вводить в обрабатываемую воду соли хлорфенолов, напр. Na- или K-пентахлорфенол, при соотношении доз реагентов порядка 1 : 1. О. Л.

См. также: Коррозия 11688

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

10586. **Изучение топлива в Исследовательском институте резервов. Курокава** (資源技術試驗所における燃料研究の動向．黒川眞武)，燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1954, **33**, № 322, 88—92 (япон.; резюме англ.)

Освещаются различные проблемы по расширению и использованию ресурсов бытового топлива. Обсуждаются исследования по безопасной разработке угля, подготовке углей, их хим. переработке, физ. свойствам углей и характеристике нефти для применения в быту. Исследования продолжаются с целью изыскания путей использования CH_4, шлама и угольных отбросов из угольных шахт. Н. К.

10587. **Переработка угля.**— (Processing of coal.—), Gas J., 1954, **278**, № 4742, 171—172 (англ.)

Краткое изложение дискуссии по докладу Гаскилла об опытах по интенсификации процесса сухой перегонки угля в ретортах.

См. РЖХим, 1955, 2760. А. И.

10588. **Использование торфяного полукокса в качестве компонента коксовой шихты. Тайц Е. М., Фридман Г. Е.,** Изв. АН СССР, Отделение техн. наук, 1954, № 4, 100—106

В качестве отощающей присадки к шихте для получения прочного металлургич. кокса вместо угля марки ПС предлагается торфяной полукокс (ТП). Для испытаний в лабор. и полузаводских условиях ТП получался в печи Пинча при 550—660°. Смеси состава: Т 10%, ПЖ 50%, К 20%, ПС 10%, ТП 10% и Г 20%, ПЖ 45, К 20%, ТП 15% коксовались в цилиндрич. стакане диам. 180 *мм*, при загрузке 600 *г* шихты, давл. 0,7 *кг/см*^{2} со скоростью 3° в 1 мин. до т-ры 750°. Установлено, что механич. характеристики у опытного кокса с до-

бавлением ТП такие же, как у обычного кокса. Содержание S в опытном коксе значительно меньше, чем в обычном. Г. С.

10589. Современное состояние подземной газификации угля. Дзюниковский (Obecny stan podziemnego zgazowania węgla. Dziunikowski Kazimierz), Przegl. górniczy, 1955, **11**, № 1, 21—26 (польск.)

Обзор по вопросу условий подземной газификации угля (состав угля; скорость, давление и т-ра дутья; поддержание заданного фронта горения), их влияния на непрерывность процесса и теплотворность газа, а также устройства подземных каналов бесшахтным методом. Осуществлен непрерывный процесс газификации в лабор. генераторе с искусств. угольным пластом и подземном генераторе на кислородном дутье; получен газ с низшей теплотворностью порядка 2000 *ккал/нм*^{3}. Приведены состав и теплотворность газа в течение 60 час. работы по одному из опытов. Т. А.

10590. Газовое топливо и газогенератор. Эберт (Gasförmige Brennstoffe und Gaserzeuger. Ebert F. A.), Techn. Rundschau, 1954, **46**, № 32, 21 (нем.)

Приводится значение газового топлива в новой технике, дается теплотворность различных его видов, описываются газогенератор, способ его загрузки и конструкция решетки. Б. Э.

10591. Углеводороды из отходов целлюлозусодержащих материалов в качестве нефтепродуктов. Часть I. Методы превращения и влияние лигнина на процесс. Хейнеман (Hydrocarbons from cellulosic wastes. Part I. Conversion methods and the effect of lignin on the conversion. Heinemann Heinz), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 7, 161—163 (англ.)

Описано получение углеводородных топлив из сахарного тростника, древесины, бамбуковых, стеблей, хлопка. Высушенный исходный материал в виде стружки загружали вместе с 1 н. р-ром NaOH, взятым в кол-ве 750 *мл* на 100 *г* сухого в-ва, в качающийся автоклав и нагревали в течение 5 час. при 315°. Определяли кол-ва образовавшихся продуктов р-ции: CO_2, CH_4, к-т, воды, растворимых в воде продуктов и битуминозных продуктов. Предлагаются ур-ния р-ции:

для разложения целлюлозы

$$4\,C_6H_{10}O_5 = C_{19}H_{16}O_2 + 4CO_2 + CH_4 + 10H_2O$$

для разложения лигнина

$$2C_{20}H_{21}O_7 = C_{37}H_{32}O_6 + CO_2 + 2CH_4 + 6H_2O.$$

С ростом содержания лигнина в исходном материале кол-во образующихся битуминозных продуктов увеличивается. Битуминозные продукты, составляющие 38,1—50,6% от исходного сухого материала, гидрировались в бомбе над катализатором MoS_2 при 400° под давл. 70 *ат*. Гидрированные битумы экстрагировались CCl_4, после чего экстракт перегонялся; были собраны фракции (в % от гидрированного битума): бензина 7,6—13,5, лигроина 10,6—15,1, газойля 40,4—54,2, масла 10,9—14,4, асфальта 3,9—19,3. Установлено, что с уменьшением содержания лигнина в исходном материале выход легких фракций увеличивается. Г. М.

10592. Углеводороды из отходов целлюлозусодержащих материалов в качестве нефтепродуктов. Часть II. Природа продуктов синтеза. Хейнеман (Hydrocarbons from cellulosic wastes. Part II. The nature of the synthetic products. Heinemann Heinz), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 8, 135—137 (англ.)

Продолжение работ по получению бензина, керосина, газойля, смазочного масла и асфальта из сахарного тростника и бамбука. Последние обрабатывались в бомбе 1 н. р-ром NaOH при 345 или 430°. Образовавшиеся битуминозные продукты гидрировались при 340°, под давл. 70 *ат* над MoS_2, гидрированные битумы экстрагировались CCl_4 и экстракт разгонялся. Были получены бензин с концом кипения 205° и выходом 3—4% от исходного сухого материала, керосин с пределами кипения 205—260° и выходом 4,9—5,3%. Оба продукта мало отличаются от бензинов и керосинов прямой перегонки нефти. Полученный газойль с пределами кипения 260—370° и выходом 20,8—21,3% отличается от газойля прямой гонки меньшим содержанием аромaтич. углеводородов и большим содержанием нафтенов. Вакуумной перегонкой остатка была получена масляная фракция с выходом 6,4—7,4%; сравнительно высокий уд. вес, низкий мол. вес, невысокий индекс вязкости указывают на преобладание в этой фракции циклич. углеводородов. Асфальт составляет 8,6—13,2% по выходу и является высокосмолистым продуктом. Г. М.

10593. Практические результаты микроскопических исследований углей и кокса. Кюльвейн (Praktische Ergebnisse der Kohlen- und Koksmikroskopie. Kühlwein F. L.), Bergbau-Rundschau, 1954, **6**, № 7, 335—345 (нем.)

Микроскопические исследования шлифов позволяют изучать компоненты углей и типы углей по возрасту, петрографич. составляющие (витрит, кларит, дюрит, фузит), минер. включения и др. На основании колич. исследований с помощью микроскопа были разработаны: вопросы о полосчатости углей, углепетрографич. анализ по виду полос и микроскопич. обмер компонентов, горнопетрографич. анализ, определение фузита сравнительным методом, оценка структуры кокса по плотности, пористости и др. Для углегеологии этим путем получают ответы по вопросам ритма и характера протекания процессов обугливания и старения углей. Приведены для сравнения угли двух различных шахт с микроанализом по глубине слоев, анализом отдельных структурных компонентов по толщине слоя и т. д. Средний петрографич. состав Рурских углей (в %): 30—50 витрита, 40—20 кларита, 20—10 дюрита, 5—15 фузита, 5 горючих сланцевых включений, до 10 инертных включений типа фузинитов, семифузинита, микринита. В угольной пром-сти микроскопич. исследования практически помогают при выборе углей для брикетирования, полукоксования, гидрирования, коксования, при изучении процессов окисления углей, при механич. облагораживании углей, в процессах флотации и углеобогащения. Приведены фото микрошлифов различных коксов, полученных из обогащенных углей, электродного кокса и др. Г. С.

10594. Усовершенствование метода определения температуры размягчения битумных веществ, восков и смол. Хризман И. А., Завод. лаборатория 1955, **21**, № 4, 463

Усовершенствование метода Кремера — Сарнова определения т-ры размягчения битумных в-в заключается в замене ртути, выдавливающей испытуемое в-во из трубочки, свинцовым грузом в форме цилиндрика с отшлифованными краями, весом 5 *г*, диам. 5,6 *мм* и в замене предварительного размягчения запрессовыванием испытуемого продукта в тонкоизмельченном состоянии в трубочку вручную до получения брикетика высотой 5 *мм*. Данные, полученные по видоизмененному методу, вполне совпадают с результатами стандартных испытаний. Г. М.

10595 Д. Использование продуктов полукоксования горючего сланца в качестве флотореагентов для флотации эстонских фосфоритов. Кох Р. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Таллинск. политехн. ин-т, Таллин, 1954

10596 П. Сухая перегонка горючих сланцев. Д а л и н (Destillation of oil shale. D a l i n D.). Австрал. пат. 160251, 6.01.55

Предлагаются метод и аппарат для сухой перегонки горючих сланцев или аналогичного углеродистого материала. Сырье загружается в зону предварительного подогрева, из которой подается в зону дегазации; газы перегонки из зоны дегазации отводятся через сырье, загруженное в подогревательной зоне, где осуществляются частичный подогрев сырья и конденсация фракций указанных газов перегонки. Топливо, сгорающее в зоне сгорания, соединенной с теплообменником, но изолированной от зоны дегазации, обеспечивает процесс коксования теплом путем дальнейшего нагревания сырья за счет теплообмена в рекуператоре, связанном с зоной предварительного подогрева. З. С.

10597 П. Способ улучшения выхода углеводородов при термической переработке, в частности при коксовании битуминозных топлив (Verfahren zur Verbesserung der Ausbeute an Kohlenwertstoffen bei der thermischen Behandlung, insbesonders bei der Verkokung bituminöser Brennstoffe) [Bergbau-A.-G.]. Пат. ГФР 895144, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3140 (нем.)]

Рекомендуется создать в середине угольного пирога, загружаемого или загруженного в камеру, клинообразное полое пространство для сбора газов. Последнее осуществляется с помощью соответствующего приспособления у планировочной штанги прокалыванием пирога сверху. Э. Ч.

10598 П. Метод газификации пылевидных или мелкозернистых топлив во взвешенном состоянии. Т о т ц е к (Verfahren zur Vergasung staubförmiger oder feinkörniger Brennstoffe in der Schwebe. T o t z e k F r i e d r i c h) [Heinrich Koppers, G. m. b. H.]. Пат. ГФР 880380, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9894 (нем.)]

Газификация пылевидных и мелкозернистых топлив во взвешенном состоянии при р-ции с O_2 воздуха и водяным паром, при которой тепло, необходимое для образования водяного газа, получается за счет избытка теплоты перегретой смеси водяного пара и водяного газа, осуществляется таким образом, что топливо, прежде чем смешаться с горячей парогазовой смесью, вступает в р-цию с ограниченным кол-вом O_2. Непрогазифицированная часть топливной пыли при р-ции с O_2 получает тепло, необходимое для подъема т-ры до высоких значений, требуемых р-цией образования водяного газа. Г. С.

10599 П. Конверсия смесей окиси углерода и водорода в метан. Х а г е м а н, Р о т т и г, Ш е н к (Verfahren zur Methanisierung von Kohlenstoffoxyde und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen. H a g e m a n n A u g u s t, R o t t i g W a l t e r, S c h e n k K a r l) [Ruhrchemie A.- G.]. Пат. ГФР 877138, 21.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6336 (нем.)]

Метанизация газовых смесей, содержащих CO и H_2, производится в присутствии катализаторов, включающих в себя Ni, Co, или Fe. Смесь газов пропускается при 210—220° со скоростью 1000—3000 объемов на 1 объем катализатора в 1 час. Наилучшим является катализатор, содержащий Ni и Mg, в котором на 100 ч. Ni приходится 30—100 (лучше 50—60) ч. кизельгура с насыпным весом 80—120 *г/л* или аналогичных носителей, как Al_2O_3, отбеливающие земли. Г. М.

10600 П. Метод окисления угля кислотами, преимущественно азотной кислотой. Б р а х т, Ю т н е р, Р е г е л ь (Verfahren zur oxydativen Behandlung von Kohle mit Säuren, vorzugsweise Salpetersäure. B r a c h t G ü n t e r, J ü t t n e r B e r n a r d, R e g e l O t t o) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohletechnik G. m. b. H.]. Пат. ГФР 870998, 19.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3107 (нем.)]

Предлагается процесс окисления угля HNO_3 с целью получения растворимых в воде ароматич. карбоновых к-т. В качестве исходного сырья применяется уголь, в частности сухой газопламенный уголь, подвергнутый полукоксованию при 400—450°. Э. Ч.

10601 П. Каталитический способ получения непредельных газообразных углеводородов восстановлением окиси углерода водородом. Р ё л е н, Т р а м м, Д а м (Verfahren zur katalytischen Herstellung von ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff. R o e l e n O t t o, T r a m m H e i n r i c h, D a h m F r i t z). Пат. ГФР 885845, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4717 (нем.)]

Окись углерода восстанавливается водородом с обратным вводом реакционных газов в цикл после полного удаления продуктов р-ции. К циркулирующему газу добавляется такое кол-во свежего газа, чтобы отношение CO : H_2 было равно 1 : 1. Р-ция проводится в присутствии CO-содержащего катализатора при 3—10 *ат.* и т-рах, при которых без применения циркуляции CO восстанавливается до CH_4, напр. 200—230°. В таких условиях получается 55% газообразных углеводородов с 2—4 атомами C в молекуле, состоящих (в %) из: 63 бутилена, 7 бутана, 21 пропилена, 7 пропана, 2 этилена с этаном, 30 жидких углеводородов, выкипающих до 200° (содержащих 75% непредельных углеводородов), 8 углеводородов, выкипающих в пределах 200—320° (содержащих 55% непредельных углеводородов) и 7 твердых при нормальной т-ре парафинов, выкипающих выше 320°. Б. Э.

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

10602. Рациональное хранение жидких топлив — швейцарское предложение. — (Ein schweizerischer Vorschlag für die rationelle Lagerung flüssiger Kraftstoffe.—), Techn. Rundschau, 1954, 46, № 3, 25, 27 (нем.)

Приведены описание конструкции и схема резервуаров для хранения жидких топлив, устройства их заглубления и обслуживания в условиях подпочвенных вод. Перечислены преимущества предлагаемого метода хранения топлив перед другими методами. Б. Э.

10603. Экономика электролитического способа удаления меркаптанов. Ф и с к, М и л л е р (Economics of ADC electrolytic mercaptan process. F i s k e C h a r l e s E., M i l l e r R a l p h), Petrol. Engr, 1954, 26, № 12, C-48—C-52, C-55 (англ.)

Для регенерации и повторного применения щел. р-ра при обработке топлив, содержащих меркаптаны, превращают последние электролитически в дисульфиды, отделяющиеся от водн. р-ра щелочи. Сопоставляются применявшаяся ранее регенерация с помощью пара и электролитич. способ, заменивший ее на некоторых установках фирмы АДС. Одна из таких установок имеет затраты на электроэнергию вчетверо меньше стоимости пара на обработанный бензин. При этом в первом случае удаляется 70%, во втором — 50% меркаптанов. М. Х.

10604. Новые методы обработки отходящих газов нефтеперерабатывающих заводов. А р д е р н, Л а с с и а т (New light on disposal of refinery waste gases. A r d e r n D. B., L a s s i a t R a y m o n d C.), Oil and Gas J., 1954, 53, № 5, 99—101, 109 (англ.)

Получаемые при выжигании кокса, отлагающегося на катализаторе (К) в процессе крекинга нефтяного сырья, отходящие газы, содержащие CO, сжигают над новым К «оксикат», представляющим собой сплав платины с глиноземом, нанесенный слоем толщиной 0,075 *мм* на фарфоровые стержни. Для уменьшения перепада давления последние имеют со стороны поступления газа круглое сечение и заострены с другой стороны; стержни укреплены между двумя фарфоровыми плитами, соединенными фарфоровым стержнем, образуя блоки ~ 130 × × 80 × 75 *мм* каждый, опирающиеся на конструкцию из стали или из огнеупорного кирпича. В зависимости от состава и скорости газа для начала р-ции предпочтительна т-ра 205—370°; для увеличения срока работы К т-ра не должна превышать 870—980°. В произ-ве газы с 2,4—2,9% CO при 405—440° поступают в камеру сжигания, проходят блоки К, причем т-ра повышается до 595—630°, проходят ребристые трубчатые холодильники, в которых циркулирует смесь солей, где охлаждаются до 430—470°, а затем поступают в газовую турбину. Конверсия CO при сжигании составляет 83—92%, причем одновременно полностью сгорают углеводороды; активность К после 2 лет работы практически не снизилась. Проектируются установки, в которых после сжигания с К газы будут проходить котел и экономайзер, а также установка с инжектированием отходящих газов в топку парового котла. Г. Р.

10605. Оценка топочных нефтепродуктов для предотвращения аварий в эксплуатации. Качественные способы определения воды в топочных нефтепродуктах. Ханель (Die Beurteilung von Heizöl zur Vermeidung von Betriebsstörungen. Qualitatives Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes im Heizöl. Hahnel K. O.), Sprechsaal Keramik-Glas-Email, 1953, **86**, № 19, 475—477 (нем.)

Краткое изложение значения теплотворности, плотности, вязкости, т-р застывания, вспышки и воспламенения, коксуемости, содержания S и воды для оценки качества нефтепродуктов. Указан простой и практически доступный способ определения воды в нефтепродуктах. Б. Э.

10606. Флуоресценция бензинов из румынской нефти. Михул, Русчор, Арвентьев (Fluorescenta benzinelor din petrolul romînesc. Mihul C., Ruscior C., Arventiev B.), Bul. ştiinţ. Acad. R. P. Romîne. Sec. mat. şi fiz., 1954, **6**, № 3, 667—677 (рум.; резюме русс., франц.)

Флуоресценция бензинов и отдельных фракций, выделенных при тонкой ректификации бензинов, вызывалась полным излучением ртутной дуги в кварцевой лампочке. Спектры получались с помощью кварцевого спектрографа Хильгера E 31 на фотопленке «Агфа» изопан. Спектрограммы записывались микрофотометром. Полученные спектры сравнивались со спектрами отдельных ароматич. соединений, присутствие которых в бензинах подтверждалось колич. выделением в виде нитросоединений. Анализ спектров показал, что флуоресценция бензинов объясняется присутствием в них ароматич. соединений. Спектры распределяются в интервалах 2700—3200 A для бензола и его гомологов, 3200—3750 A для нафталина и его гомологов, 3750—4500 A для антрацена, бензантрацена и их гомологов. Интенсивность спектра определяется относительным содержанием ароматич. соединений в бензине. Авторы приходят к выводу, что по спектрам флуоресценции можно определить тип (категорию) бензинов. Г. М.

10607. Исследование процесса Фишера — Тропша.— (Fuel chemists' research on the Fischer — Tropsch process.—), Chem. and Process Engng, 1954, **35**, № 9, 286—288 (англ.)

Описание опытов синтеза на опытной установке с псевдоожиженным катализатором под давл. 20—30 *атм* при 320—330° и отношении H_2:CO=2,5—1,9. Степень превращения CO 93—97%. Отложение углерода 0,018 *г* на 1 *г* катализатора в день. Приводится способ стабилизации катализатора для жидкофазного процесса, заключающийся в быстром нагревании его до 320° в токе газа для синтеза при атмосферном давлении и в последующем охлаждении до 200° при 10 *атм*; время обработки 3—4 часа. В результате происходит восстановление железа на 75% без заметного образования карбидов. Степень превращения и выход продуктов на этом катализаторе заметно не отличаются от получаемых на промышленном образце. Поверхность последнего составляет 1,5 *м²/г* при восстановлении в условиях т-ры 450° и 6 *м²/г* при 300°. Размер пор 20—200 A, причем 75% поверхности катализатора приходится на поры с размером 20—60 A. Описываются попытки изучения механизма р-ции превращения, в частности роль кислородных соединений как возможных промежуточных продуктов, а также применения CO и CO_2 с радиоактивным C^{14} для выяснения роли разбавителей (CH_4, CO_2) и изучения р-ции гидроконденсации (между C_2H_4, H_2 и CO). В. Щ.

10608. Противозадирные масла для механизмов в буроугольных шахтах. Беккер (Hochdruckschmieröle für den Braunkohlen-Bergbau. Böcker Alfred), Braunkohle, Wärme und Energie, 1953, **5**, № 5—6, 94—97 (нем.)

Приводятся требования к противозадирным маслам (маслам, работающим при высоких давлениях) для современных механизмов, применяемых в буроугольных шахтах. Рассматриваются пути получения таких масел с помощью присадок типа жиров и серного цвета, а также положительные и отрицательные стороны действия этих присадок. Кратко описываются методы испытания противозадирных масел. Характеризуются условия работы различных механизмов, в соответствии с которыми и даются рекомендации по выбору масел. Б. Э.

10609. Поведение индустриальных смазочных материалов в производственных условиях. Шефер (Behandlung und Verhalten der Industrie-Schmierstoffe in der betrieblichen Praxis. Schäfer H.), Erdöl und Kohle, 1954, **7**, № 8, 529—532 (нем.)

Рассмотрены возможные случаи порчи смазочных масел при хранении и в эксплуатации. Рекомендуются меры, предотвращающие порчу масла, и средства заправки ими машин. Описаны системы и условия смазки паровых турбин и паровых поршневых машин. Характеризуются качеств. изменения масел при работе в паровых турбинах и машинах, а также способы регенерации отработанных масел. Б. Э.

10610. Проектируемые характеристики моторных масел. Реймонд, Соколовский (Designing perorf mance into motor oil. Raymond Leonard, Socolofsky J. F.), Petrol Refiner, 1954, **33**, № 10, 110—115 (англ.)

Успех обеспечения эксплуатации качеств. моторными маслами может быть достигнут при изучении и учете требований и характеристик современных, а также строющихся бензиновых двигателей. Существующие спецификации, носящие условный, произвольный характер и навязывающие технологу нежелательные ограничения, должны игнорироваться. Авторы останавливаются на результатах разработки нового сорта масла, существенно отличающегося от ранее вырабатывавшихся продуктов. М. Х.

10611. Синтетические смазочные вещества. Бюман (Syntetiska smörjmedel. Byman Ragnar), Tekn. tidskr., 1954, **84**, № 46, 1091—1094 (швед.)

Развитие работ в области синтетич. смазочных масел шло по пути получения углеводородных продуктов и эфиров (Германия) и полиалкиленгликолей и силиконов (США). Углеводородные продукты получаются по-

лимеризацией олефинов и алкилированием циклич. соединений; они имеют хороший индекс вязкости и применяются как смазочные масла и гидравлич. жидкости. Полиэтиленгликоли характеризуются также хорошим индексом вязкости и стойкостью к высоким т-рам и окислителям. Из силиконовых масел лучшей вязкостью и термостойкостью отличаются полиметилфенилсиликоны. Силиконы могут применяться как консистентные смазки. В смеси с фталоцианидом Cu они остаются работоспособными до т-р порядка 250°. С. Г.

10612. Перспективные многофункциональные смазки на литиевой основе. Фрейтаг (Vielzweck-Schmierfette im Kommen-Schmierfette auf Lithiumbasis, Freitag Rudolf), Sprechsaal Keramik-Glas-Email., 1954, **87**, № 8, 178 (нем.)

Рассмотрены получение, свойства и возможности использования многофункциональных консистентных смазок на основе нафтенистых смазочных масел, загущенных Li-мылами и применимых в интервале т-р от −30 до +90°. И. Р.

10613. О причинах увеличения диэлектрических потерь масла и ухудшения электрических характеристик изоляции трансформаторов. Иванов В. С., Мирзоева Е. А., Электр. станции, 1954, № 12, 24—28

Авторы исследовали один из случаев резкого увеличения диэлектрич. потерь (ДП) при эксплуатации масел с удовлетворительными физ.-хим. свойствами и высокой электрич. прочностью, сопровождавшийся ухудшением электрич. характеристик изоляции, а также провели работу по влиянию депрессора АзНИИ (Д) на ДП и на окислительную стабильность трансформаторного масла. Масло, слитое из трансформаторов, содержало лакообразный смолистый осадок. Прибавление такого лака к маслу в кол-ве 0,2% вызвало резкое увеличение тангенса угла ДП масла с 0,4 до 50% (при 30°), а пробивное напряжение не могло быть поднято выше $U_2 = 2,5$ *кв*; обнаруженный осадок является, очевидно, пропиточным лаком, вытекающим из обмоток. Другие случаи увеличения ДП масла авторы связывают с наличием в последнем Д: показано, что наличие 0,2% Д в масле дает 2—3-кратное увеличение его ДП. При искусств. окислении масла с 0,1—0,5% Д наблюдается 2—5-кратное увеличение ДП. Во всех случаях Д вызвал повышение кислотных чисел, содержания водорастворимых к-т и шламообразования. Резко отрицательное действие Д на tgδ масла и его физ.-хим. свойства авторы относят не к собственно Д, а к содержащимся в нем примесям. Обработка масла с Д 3% отбеливающей земли и искусств. окисление его дают улучшение электрич. и хим. характеристик. При контактной обработке масла, слитого из трансформаторов, различными адсорбентами, взятыми в кол-ве 2%, наилучшие результаты, выразившиеся в снижение tgδ масла с ~13 до ~3% (при 70°), получены с крупнопористыми силикагелем и окисью алюминия. Авторы рекомендуют в качестве эксперим. способа уменьшения ДП обработку масла на маслоочистительных сепараторах с последующей установкой на трансформаторах термосифонных фильтров либо фильтрацией через адсорберы. М. Х.

10614 П. Предупреждение повышения концентрации сернистых соединений в нефтяных дистиллатах при перегонке. Эрс, Гиртс, Чандлер (Preventing the development of sourness in certain petroleum liquids during distillation. Ayers George W., Geerts Marcellus J., Chandler Robert E.) [The Pure Oil Co.] Пат. США 2670319, 23.02.54

Предложен метод для предупреждения повышения содержания меркаптанов в легких нефтяных дистиллатах, содержащих органич. S-соединения, включая дисульфиды, во время нагревания. Последнее проводится в присутствии небольшого кол-ва сравнительно стабильной органич. перекиси: третичной, бутилгидроперекиси или перекиси бензоила, при т-рах, способствующих разложению органич. дисульфидов, но более низких, чем т-ры, при которых дисульфиды разлагаются в присутствии указанных перекисей. Г. М.

10615 П. Удаление масла или смеси масла с растворителем из твердого парафина (Removal of oil or oil-solvent mixtures from solid paraffin wax) [Naamlooze Vennootschap de Bataasche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 696493, 2.09.53 [Petroleum, 1954, **17**, № 8, 306 (англ.)]

При применении промывной жидкости с вязкостью, большей в 1,5—6 раз, чем вязкость подлежащего удалению из парафина масла или р-рителя, достигается почти полная регенерация промывной жидкости. При депарафинизации масел метилизобутилкетоном в качестве промывной жидкости применяют циклогексанол, *н*-бутиловый спирт или тетрахлорэтан. Г. М.

10616 П. Очистка трубчатых печей от отложений кокса и солей. Дьювалл (Decoking and cleaning tubular heaters. Duvall William J.) [The Texas Co.]. Пат. США 2671741, 9.03.54

Предлагается способ очистки трубчатых печей от отложений кокса и солей, образовавшихся при нагреве содержащего соли нефтяного сырья. В трубчатую печь подают воду и нагревают наружную поверхность трубок до т-ры, обеспечивающей достаточное испарение воды, после чего пропускают воздух в условиях т-ры, при которой отложения выжигаются. В результате трубки очищаются от отложений солей и кокса. Э. Ч.

10617 П. Метод каталитического расщепления нефтяных углеводородов. Фре, Фювер (Verfahren zur Katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffölen. Free Gerhard, Füner Wilhelm von) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 884677, 30.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 2, 460 (нем.)]

Катализатор расщепления нефтяных углеводородов готовится на основе SiO_2, к которой добавлены по крайней мере 2 металлич. соединения. Гель SiO_2 готовится из золя с pH 3—7, лучше 3,5—6,5. Е. С.

10618 П. Превращение углеводородов (Process of converting hydrocarbons) [Kellogg Co. M. W.]. Англ. пат. 695319, 5.08.53 Abridgms. Specifics of Invents, Group III, 283 (англ.)

Предлагаются процесс каталитич. крекинга с псевдоожиженным катализатором (К) углеводородных фракций (от бензина до газойля) и аппарат для его осуществления. К выводится из реакционной зоны через зону отпаривания и поступает под действием силы тяжести в зону регенерации, куда подается регенерирующий кислородсодержащий газ; регенерированный К удаляется снизу регенерационной зоны в виде кольцеобразного потока и возвращается в нижнюю часть реакционной зоны вместе с потоком углеводородов, которые могут быть смешаны с водяным паром. В системе не применяются стояки, исключены крутые повороты, возможна работа с различным уровнем К в регенерационном слое. Ввод К регулируется клапаном, через полый стержень которого поступают углеводороды. Прохождение К через регенерационную зону регулируется конич. вентилем. Увеличенный продуктами крекинга К удаляют циклонными сепараторами. Приведена схема аппарата. З. С.

10619 П. Способ деасфальтизации. Уэйкарт (Desphalting process. Weikart John) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2682494, 29.06.54

Способ произ-ва углеводородных компонентов, выкипающих в температурном интервале, характерном для моторных топлив, из нефтяного сырья, кипящего выше 400°, состоит в продувке последнего воздухом в течение 0,5—2 час. при 230—370°, после чего асфальтовые в-ва удаляются, а продутый воздухом нефтепродукт контактируется с псевдоожиженным катализатором крекинга при повышенных т-рах и давлениях, необходимых для крекирования нефтепродукта и получения углеводородов, кипящих в температурном диапазоне, нормированном для моторных топлив. После крекинга продукт поступает на дистилляцию, где идет фракционирование топливных компонентов. Приводится схема установки. М. Х.

10620 П. Конверсия углеводородов с HF-катализатором, реформинг бензиновой фракции и регенерация HF водородом реформинга. Кассел (Conversion of hydrocarbons with a HF catalyst, the reforming of the gasoline fraction and the regeneration of the HF with hydrogen from the reforming zone. Kassel Louis S.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2670320, 23.02.54

Метод произ-ва моторного топлива из нефтяной фракции более тяжелой, чем бензин, заключается в контактировании ее в условиях крекинга с HF-катализатором, выделении из продуктов р-ции практически свободной от катализатора бензиновой фракции и реформинге по крайней мере части углеводородов с выделением водорода. Последний используется для регенерации отработанного катализатора, сопровождающейся хотя бы частичным восстановлением его активности. Приводится схема установки. Г. М.

10621 П. Каталитические реакции углеводородов в присутствии водорода (Carrying out catalytic reactions with hydrocarbons in the presence of hydrogen) [Badische Anilin and Soda-Fabrik]. Англ. пат. 713995, 18.08.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 1, 59 (англ.)]

Предложен процесс для осуществления каталитич. р-ций углеводородов в присутствии H_2 под давлением и при 200—600° с применением в качестве катализатора соединений одного или более металлов V—VIII групп периодической системы элементов (особенно группы Fe и Pt) на искусственно приготовленном силикатном носителе. Последний готовится смешением 3 компонентов: растворимого стекла, р-ра кислой металлич. соли и щел. осадителя; при этом растворимое стекло смешивается с р-ром соли, а щел. осадитель добавляется с такой скоростью, что помутнение наступает только после добавления всего его кол-ва. Образующийся осадок имеет вид рыхлого порошка. З. С.

10622 П. Приготовление катализаторов ароматизации. Робертс, Эггертсен, Гринсфельдер (Aromatization catalysts and the preparation thereof. Roberts Richard M., Eggertsen Frank T., Greensfelder Bernard S.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 499744, 2.02.54

Активированную Al_2O_3 пропитывают нитратом Zn или Cu в кол-ве, соответствующем 2—12% металла, обжигают при 500—850°, после чего полученную массу пропитывают $(NH_4)_2MoO_4$, кол-во которого должно соответствовать 4—20% Mo, и превращают последний в окись Mo. При этом кол-во Mo должно на 12 ±6% превышать кол-во Zn. По другому варианту Al_2O_3 должно содержать 5—14% остаточной воды, а Mo берется в кол-ве 5,3—27%. Катализатор — окись Mo на Al_2O_3 может быть промотирован для усиления ароматизирующей активности добавлением небольшого кол-ва CuO. Е. П.

10623 П. Получение газа, богатого этиленовыми углеводородами каталитической конверсией и циклизацией нефтяного сырья. Патри (Procédé de production de gaz riche en hydrocarbures éthylèniques par conversion catalytique et cyclique des produits pétroliers. Patry Marcel) [Office National Industriel de l'Azote]. Франц. пат. 1059418, 24.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 1, 85 (франц.)]

Метод получения состоит в чередовании фазы конверсии углеводородов с водяным паром при 600—900° и фазы разогрева выжиганием при пропускании тока дымовых газов, содержащих O_2, или воздуха. Процесс ведется на Ni-катализаторе, нанесенном на огнеупорном материале, состоящем из окиси магния или содержащем ее. Е. С.

10624 П. Метод удаления алкинов из газов. Сайнс, Хоган (Method of removing alkynes from gases. Cines Martin R., Hogan Robert J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2696497, 7.12.54

Газ, содержащий 0,1—10 об.% алкинов с 2—4 атомами C в молекуле и концевой тройной связью, смешивается с SO_2 при соотношении SO_2 и алкинов, равном 0,6 : 1 до 2,3 : 1; полученная смесь контактируется при т-ре от —18 для 93°, давл. 0,1—0,4 *ат* и объемной скорости 200—1500 объемов газа на 1 объем контактной массы в 1 час. Контактная масса состоит из $AgNO_3$ на инертном твердом носителе и содержит не менее 7 вес.% Ag. З. С.

10625 П. Удаление из нефти ванадия и (или) натрия (Removal of vanadium and or sodium from petroleum) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Австрал. пат. 160360, 13.01.55

Предлагается метод снижения содержания Na в сырой нефти или нефтепродуктах, заключающийся в том, что нефть или нефтепродукт подвергается контакту с бокситом при 345—455°; при этом Na отлагается на боксите или вступает с ним в соединение. З. С.

10626 П. Использование отработанного докторского раствора. Гудман, Томпсон (Recovery of spent doctor solution. Goodmann Eugene P., Thompson George E.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2690419, 28.09.54

Способ докторской очистки свободного от H_2S, но не выдерживающего докторской пробы нефтепродукта, содержащего заметные кол-ва фенольных соединений и нежелательные кол-ва меркаптанов, состоит из нескольких стадий. В первой из них нефтепродукт обрабатывается загрязненным р-ром плумбита Na, после чего продукт с меркаптидами Pb отделяется от последнего. Отделенный нефтепродукт подвергается очистке р-ром плумбита Na (в условиях, благоприятствующих превращению меркаптанов в меркаптиды Pb) и серой в кол-ве, необходимом для перевода Pb-меркаптидов в PbS и дисульфиды. Достаточно очищ. нефтепродукт отделяется от отработанного докторского р-ра, содержащего продукт, PbS, фенольные соединения, соли щел. металлов и плумбит Na. Отработанный докторский р-р регенерируется, затем рециркулирует на операцию очистки нефтепродукта и этот цикл осуществляется непрерывно до накопления в докторском р-ре фенольных соединений и щелочнометаллич. солей в таких колвах, что он не может быть больше полностью регенерирован. Такой отработанный докторский р-р разделяется на слой продукта, слой эмульсии, имеющей PbS и води. Na-щелочь, и загрязненный р-р плумбита Na, содержащий щелочнометаллич. соли, малые кол-ва продукта и PbS и не менее 15 об.% фенольных соединений. Главная масса плумбита, находящегося в загрязненном р-ре, используется при подаче последнего на обработку нефтепродукта в первой стадии процесса. Приведена схема установки. М. Х.

10627 П. Очистка нефтяных фракций (Refining of hydrocarbon oils) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 703475, 3.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 7, ii 37—ii38 (англ.)]

При очистке нефтяных дистиллатов по англ. пат. 700551 предлагается вводить 0,001—1 вес.% $K_2Cr_2O_7$, задерживающего разложение р-ра гипохлорита. Так, в водн. р-ре с первоначальным содержанием в *г/л*: NaOH 221, NaOCl 6,8 и $K_2Cr_2O_7$, 0,5, после хранения с Fe-стружками в стеклянном сосуде в течение 14 суток оказалось NaOCl 3,8 *г/л*, по сравнению с 3,3 *г/л* в р-ре без $K_2Cr_2O_7$. В. К.

10628 П. Способ очистки углеводородов, полученных при жидкофазном гидрировании нефтяных остатков. Беккер, Гофман (Verfahren zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen aus der Sumpfphasehydrierung von Erdölrückständen. Becker Wilhelm, Hoffmann Paul) [Gelsenberg Benzin A.-G.]. Пат. ГФР 888295, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 689 (нем.)]

Очистка углеводородов, полученных при жидкофазном гидрировании нефтяных остатков (пределы выкипания 180—360°), осуществляется путем обработки минер. к-тами в мягких условиях (удаление смол) и щелочью крепостью более 15% NaOH. Защелачивание производится до или после обработки к-той с целью удаления фенолов. Конечный продукт обрабатывается небольшим кол-вом активированной отбеливающей земли. Б. Э.

10629 П. Производство мочевины в виде тонкого порошка и очистка нефтепродуктов такой мочевиной (Procédé de production d'urée sous une forme finement divisée et de raffinage de pétrole au moyen d'urée finement divisée) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Франц. пат. 1036957, 14.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1097 (франц.)]

Контактируя мочевину с минер. маслом при повышенной т-ре, получают эмульсию в масле жидкой мочевины. Затем быстро охлаждают эмульсию, добавляя сравнительно холодное минер. масло в кол-ве, достаточном для затвердевания мочевины и образования суспензии ее в масле. Е. П.

10630 П. Получение композиций из жидких нефтяных углеводородов с повышенными температурами вспышки и воспламенения (Liquid petroleum hydrocarbon compositions having elevated flash and fire points and the production of such compositions) [Texaco Development Corp.]. Англ. пат. 701201, 23.12.53 [Fuel Abstrs. 1954, **15**, № 5, 56 (англ.)]

Смесь состоит из жидкого нефтяного углеводорода, присадки, понижающей т-ру вспышки и (или) воспламенения, и продукта конденсации кремнеорганич. окисла в кол-ве, достаточном для компенсации понижения т-ры вспышки и (или) воспламенения жидкого нефтяного углеводорода, обусловленного присадкой. Г. М.

10631 П. Водостойкая битумная смесь. Ивахаси (Water-resistant asphalt composition. Iwahashi Koichi) [Nissin Industries Co.]. Япон. пат. 981, 25.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14184 (англ.)]

60 ч. окисленного битума (пенетрация 10—20°, т. пл. $>$85°) смешивают при 140—70° с 15 ч. талька (тонина 300 меш) и 7 ч. пихтового масла. Смесь охлаждают до т-ры $<$100° и добавляют 0,4 ч. сырой резины, растворенной в 11 ч. сольвентнафты и 14 ч. бензина. Полученный продукт может быть применен в качестве кровельного материала без нагревания. В. К.

10632 П. Выделение ароматических углеводородов из бензиновых или керосиновых фракций. Олсен (Separation of aromatics fro gasoline or kerosene fractions. Olsen J. L.) [Sun Oil Co.]. Англ. пат. 711818, 14.07.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 1, 63 (англ.)]

Предлагается циклич. процесс для выделения ароматич. углеводородов из бензиновых и керосиновых фракций путем адсорбции на силикагеле, отличающийся тем, что во время каждого цикла в слой силикагеля вводится жидкое сырье в кол-ве, равном 50—85% от «равновесного кол-ва», обеспечивающего полную адсорбцию имеющихся в нем ароматич. углеводородов; адсорбированные ароматич. углеводороды вытесняются с помощью жидкого, в основном ароматич. десорбента, выкипающего ниже 260° и вне пределов выкипания сырья. Кол-во десорбента 0,09—0,25 *л* на 1 *кг* силикагеля достаточно для того, чтобы содержание углеводородов сырья в потоке с адсорбента было в каждом цикле ниже 5% по объему. Влажный силикагель применяется повторно для обработки новой порции сырья в следующем цикле. З. С.

10633 П. Метод конверсии кислородсодержащих органических соединений при синтезе углеводородов. Фрай (Method for converting oxygenated organic chemicals in hydrocarbon synthesis. Frye Clifton G.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2670378, 23.02.54

Метод заключается в превращении карбонильных соединений или спиртов в спирты или карбонильные соединения, соответственно. В вертикально расположенную реакционную зону сверху поступает синтез-газ ($CO + H_2$), частично превращающийся, при известных условиях синтеза, в углеводороды. В ту же реакционную зону, на расстоянии несколько выше $^1/_3$ от нижнего конца, подается какое-либо из упомянутых соединений и контактируется с тонкоизмельченным активным железным, практически свободным от Si, катализатором синтеза углеводородов. Одновременно с образованием углеводородов карбонильное соединение превращается в спирт или взятый спирт в карбонильное соединение. Г. М.

10634 П. Способ удаления хлора из хлорсодержащих неомыляемых составных частей, остающихся при омылении сульфохлорированных нефтепродуктов или синтетических углеводородов. Гост (Verfahren zur Entfernung von Chlor aus chlorhaltigen, bei der Verseifung von sulfochlorierten Erdölen oder synthetischen Kohlenwasserstoffen anfallenden unverseifbaren Anteilen. Goost Theodor) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 905772, 4.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 32, 7329 (нем.)]

Хлор удаляется из хлорсодержащих неомыляемых составных частей, остающихся при омылении сульфохлорированных нефтепродуктов или синтетич. углеводородов, путем нагревания с карбазолом или его дериватами, либо нагреванием с N-содержащими фракциями смолы, которые содержат указанные вещества. Б. Э.

10635 П. Производство асфальтовой мастики. Хоп (Manufacture of mástic asphalt. Hope V. V. L.) [Limmer and Trinidad Lake Asphalt Co., Ltd]. Англ. пат. 697237, 16.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 5, 1187 (нем.)]

Для получения транспортабельной асфальтовой массы асфальт смешивают с минер. наполнителями, напр. порошкообразным известняком или кварцевым песком, и измельчают в тонкий неспекающийся порошок. Полученная сыпучая масса смешивается на месте применения с другими дорожными строительными материалами и после нагревания используется для покрытия улиц. Г. М.

10636 П. Метод получения моторного бензола из сырого бензола. Карль, Хубертус (Verfahren zur Gewinnung von Motorenbenzol aus Rohbenzol. Karl Alfred, Hubertus Rudolf) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ГФР 894397, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8718—8719 (нем.)]

Предлагается метод получения моторного бензола путем полного испарения сырого бензола и пропускания паров через объем (напр., трубку), заполненный

нагретым до 350—450° в-вом с большой поверхностью; затем пары конденсируют, а конденсат вновь перегоняют, благодаря чему удаляются смолообразующие в-ва. В качестве материала с высокоразвитой поверхностью может применяться отбеливающая земля, предварительно пропитывающаяся р-ром сульфата Fe (содержащим также Co- или соединения других металлов VIII группы периодической системы и хромовую к-ту) и прокаливающаяся. После термич. обработки целесообразно пропустить пары еще раз через слой указанного материала с большой поверхностью. Выход моторного бензола, стойкого к свету и в хранении, — 99%. Л. А.

10637 П. Получение бензинов с высокой детонационной стойкостью крекированием первичных продуктов каталитического гидрирования окиси углерода. Вельде (Verfahren zur Gewinnung von hochklopffesten Benzinen durch Spaltung der Primärprodukte der katalytischen Kohlenoxydhydrierung. Velde Hermann) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 895496, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4759 (нем.)]

Крекинг первичных продуктов каталитич. гидрирования CO осуществляется без катализатора при таких т-рах, давлении и времени превращения, при которых наряду с олефинами образуется лишь небольшое кол-во ароматич. углеводородов. Получающийся сырой крекинг-бензин в виде паров пропускается при т-ре более низкой, чем при крекинге, над отбеливающей землей, активированной кислотой. Б. Э.

10638 П. Способ гидрогенизации окиси углерода (Process for the hydrogenation of carbon monoxide) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 709263, 19.05.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11762 (англ.)]

Синтез углеводородов осуществляется путем гидрогенизации CO в присутствии осажденного Fe-катализатора при атмосферном или немного повышенном давлениях, с образованием небольших кол-в CH_4 и высокомолекулярных углеводородов. Fe-катализатор, который может содержать обычные активаторы, пропитывается кислой щелочнометаллич. солью нелетучей к-ты таким образом, чтобы кол-во соли, считая на K_2O в готовом катализаторе, составляло 1—5 вес.% от общего содержания в нем Fe. Подходящими кислыми солями являются щелочнометаллич. силикаты, первичные кислые фосфаты и первичные кислые бораты. В случае применения силиката щел. металла соотношение $K_2O—SiO_2$ в готовом катализаторе должно лежать в интервале от 1 : 3 до 1 : 6. Перед употреблением катализатор восстанавливается водородом при скорости газа в пределах 1—1,5 *м/сек* и т-ре 220—250 °. М. Х.

10639 П. Синтез углеводородов и катализатор синтеза. Кларк (Hydrocarbon synthesis and catalyst therefor. Clark Alfred) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2689252, 14.09.54

Синтез углеводордов и их кислородных производных осуществляется в процессе р-ции между CO и H_2 при повышенных т-ре и давлении в присутствии металлич. Fe-катализатора гидрогенизации, псевдоожиженного в CO и H_2. Предлагаемое усовершенствование заключается в том, что к этому катализатору прибавляется 0.5—5,0 вес.% состоящего из отдельных частичек металлич. Ni-гидрогенизационного катализатора, механически смешиваемого с Fe-катализатором. М. Х.

10640 П. Выделение конденсирующихся углеводородов из газов реакции каталитического гидрирования окиси углерода. Херберт (Verfahren zum Abtrennen von kondensierbaren Kohlenwasserstoffen aus den Reaktonsgasen der Katalytischen Kohlenmonoxydhydrierung. Herbert Wilhelm) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГФР 879278, 11.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1865 (нем.)]

Углеводороды и (или) кислородсодержащие соединения выделяются в жидкой фазе из газов каталитич. гидрирования CO посредством промывного масла, в качестве которого служит освобожденное от парафина масло, получаемое в самом процессе. Отгонка от промывного масла легколетучих компонентов производится в самих контактных печах за счет тепла, выделяемого при р-циях синтеза или в последующей колонне с помощью горячих реакционных газов. Б. Э.

10641 П. Термическая обработка твердых парафиновых углеводородов, образующихся при гидрировании окиси углерода. Штейнбрехер, Людерс, Гебхардт (Verfahren zur wärmebehandlung fester, bei der Kohlenoxydhydrierung anfallender Paraffinkohlenwasserstoffe. Steinbrecher Hans, Lüders Walter, Gebhardt Matthias) [Braunkohle-Benzin A.-G.]. Пат. ГФР 886360, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2949 (нем.)]

Парафины выдерживаются при т-ре начинающегося разложения, в частности при 400—450° в течение времени, достаточного для их превращения в мазеобразные продукты типа вазелина без образования существенных кол-в газов и низкокипящих фракций. Полученные продукты экстрагируются затем такими р-рителями как эфир, петр. эфир, бензин или хлороформ. Б. Э.

10642 П. Стабильные нефтяные топлива. Амброз, Брандес (Stable fuel oil compositions. Ambrose Henry. A., Brandes Oliver L.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2692821, 25.10.54

Нефтяное топливо состоит из смеси дистиллата прямой гонки с крекинг-дистиллатом, имеющей склонность к смолообразованию, и очень небольшого, достаточного для задержания этого процесса, кол-ва двувалентнометаллич. соли гидрированной канифоли с не менее чем 40%-ным насыщением. Металл должен принадлежать к числу элементов, образующих только двувалентнометаллические соли. М. Х.

10643 П. Моторное топливо. Райхле (Motortreibstoff. Raichle Ludwig) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 886972, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2312 (нем.)]

Предлагается топливо, содержащее тетраэтилсвинец, карбонил железа и растворимое в топливе органич. O- или N-содержащее соединение, напр. ацеталь, алифатич. или ароматич. амины, в частности, монометиланилин. Б. Э.

10644 П. Повышение детонационной стойкости моторных топлив. Эдерер (Verfahren zur Erhöhung der Klopffestigkeit von Motortreibstoffen. Ederer Joseph) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 886973, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2948—2949 (нем.)]

К топливам добавляются продукты р-ции NH_3 с насыщ. альдегидами и (или) карбоновыми к-тами с небольшим числом атомов C в молекуле, в частности гексаметилентетрамин или формамид. Б. Э.

10645 П. Способ и добавки для улучшения качества горючего (Procédé et additif pour améliorer les carburants) [Elema, Laboratories de Produits Chimiques]. Франц. пат. 1045324, 25.11.53 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 3, 515 (франц.)]

В горючее вводят одно или несколько поверхностно-активных в-в, в частности продукты конденсации окиси этилена и (или) триэтаноламина со спиртами, жирными к-тами или алкилнафтолами. Я. К.

10646 П. Средство для снижения смолообразования в моторных топливах. Шультес (Mittel zur Verhinderung der Harzbildung bei Motortreibmitteln und anderen zur Verharzung neigenden Stoffen. Schultes Hermann) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР

900759, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6398 (нем.)]

К топливу добавляется 0,001—1% фракций древесной, торфяной или буроковенноугольной смолы, получающихся путем обработки смоляных масел 0,1—5% кислого конденсирующего агента, как конц. H_2SO_4 или $AlCl_3$, при 140—200° и последующей вакуумной разгонки. Б. Э.

10647 П. Высокосернистое дизельное топливо, содержащее свинецорганические соли. Пинотти, Баруш (High sulfur diesel fuel containing organic lead salts. Pinotti Primo L., Barusch Maurice R.) [California Research Corp.]. Пат. США 2691572, 12.10.54

Высокосернистое дизельное топливо с улучшенными противоизносными характеристиками состоит из топлива, выкипающего в пределах 180—400°, имеющего уд. вес ниже d_4^{20} —0,930 и характеризующегося наличием не менее 0,5 вес% S, содержащейся в нем в форме прочно связанных S-соединений природного характера, а также 0,005—0,07 вес.% Pb. Последний присутствует в виде растворимых в нефтепродуктах Pb-соединений типа нафтенатов, сульфонатов или высокомолекулярных солей жирных к-т, имеющих, примерно, 14—18 атомов С в молекуле. М. Х.

10648 П. Депарафинизация с помощью растворителей Покорный, Спир (Solvent dewaxing operation. Pokorny Oldrich S., Speer George A.) [Standard Oil Development]. Пат. США 2688587, 7.09.54

Способ депарафинизации минерал. масла отличается тем, что последнее растворяется в смеси, состоящей в основном из 40—80 об.% одного или более алифатич. кетонов нормального строения с 5—6 атомами С в молекуле, содержащих алифатич. группу с кол-вом атомов С не менее 3, и 60—20 об.% диэтилкетона. Полученная смесь охлаждается до т-ры, при которой парафин осаждается, после чего его удаляют, а обеспарафиненное масло освобождается от растворителя. М. Х.

10649 П. Присадки к смазочным маслам. Джонс, Мортон (Produit d'addition aux huiles lubrifiantes. Jones Gwyneth E. M., Morton Ronald W.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1063314, 3.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 456 (франц.)]

Присадки к смазочным маслам получают в результате взаимодействия одного или нескольких оснований многовалентных металлов с одним или несколькими фенолами или тиофенолами. Полученный продукт сульфируется и в свою очередь вступает в р-цию с одним или несколькими металлич. основаниями. Г. М.

10650 П. Способ приготовления депрессоров. Дин, Кашман, Томас (Process for preparing pour depressants. Dean Raymond M., Cashman Edward P., Thomas John E.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2688643, 7.09.54

Улучшенный способ приготовления алкилированных ароматич. соединений, применяющихся в качестве депрессоров, состоит в алкилировании ароматич. углеводорода галоидзамещ. алифатич. углеводородом в присутствии минер. масла с вязкостью при 99° в интервале, примерно, 30—45 *сст*. Минер. масло берется в кол-ве 15—30 вес. ч. на каждые 100 вес. ч. галоидзамещ. алифатич. углеводорода. М. Х.

10651 П. Смазочные материалы. Либер, Дин (Lubricants. Lieber Eugene, Dean Raymond M.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 505222, 17.08.54

Смазочные материалы состоят из парафинистого минер. смазочного масла и депрессорной присадки, представляющей собой продукт повторной конденсации по Фриделю — Карфтсу при 40—95° диизобутилена в кол-ве 5—10 молей и 1 моля продукта конденсации по Фриделю—Крафтсу, имеющего мол. вес не ниже 1000 и являющегося практически нелетучим при т-рах до 315°. Указанный продукт конденсации получается из 2—5 молей хлорированного парафина, содержащего 10—20% хлора, и 1 моля нафталина при т-рах~20—150°. Д. С.

10652 П. Смазочный состав (Lubricating composition) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 158113, 26.08.54

Предлагается смазочный состав, представляющий собой в основном масляную среду и металлич. соль кислого органич. соединения в такой пропорции, которая обеспечивает образование золы в кол-ве, превышающем по крайней мере 0,8 вес.%. А. Ч.

10653 П. Смазочные составы, содержащие соль арилоксиалкилсоединения в качестве стабилизатора. Морузй, Смит (Grease compositions containing an aryl oxy alkyl salt as a stabilizer. Morway Arnold J., Smith Paul V. Jr) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2690429, 28.09.54

Смазочный состав представляет собой в основном смазочное масло, загущенное до консистенции смазки с помощью 5—20 вес.% смеси из щелочнометаллич. мыла высокомолекулярной жирной к-ты и щелочнометаллич. соли соединения, имеющего ф-лу: $C_6H_5—O—R—COOH$. В смеси мыло берется в кол-ве 1—3 ч.; а соль — в кол-ве 1—2 ч., причем R спиртовая группа, содержащая 1—2 атома С. М. Х.

10654 П. Смазочный материал. Палмер (Lubricant. Palmer Robert C.) [Sinclair Refining Co.]. Канад. пат. 493044, 19.05.53

Смазочный состав представляет собой минер. масло, смешанное с 14—35% нефтяного сульфоната Са и 0,7—3% смеси моно и ди-(диамилфенил)фосфатов. По другому варианту патента кол-во сульфоната Са дается в пределах 14—28%. Е. П.

10655 П. Усовершенствование смазочных материалов типа органополисилоксанов (Perfectionnements aux lubrifiants du type organopolysiloxanes) [Compagnie Francaise Thomson-Houston]. Франц. пат. 1038583, 30.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1099 (франц.)]

К полисилоксану добавляют небольшое кол-во алифатич., предпочтительно насыщ. углеводорода, растворимого в указанном продукте. Большая часть атомов Н в углеводороде замещена на Cl и F. Е. П.

10656 П. Способ получения смазок. Джонс, Уолл (Verfahren zur Herstellung von Schmierfetten. Jones Robert Caldwell, Wall Robert John) [N. V. DeBataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ГФР 906842, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9909 (нем.)]

Минеральное смазочное масло нагревается с загустителем, напр. мылом, до т-ры растворения, быстро охлаждается, примерно на 13,8° или 25° ниже т-ры растворения, после чего подвергается механич. обработке. Часть полученной смеси компаундируется со следующей нагретой и быстро охлажденной порцией, а затем снова подвергается механич. обработке. Остаток смеси охлаждается и может быть подвергнут дальнейшей механич. обработке. Быстрое охлаждение достигается путем доведения т-ры самой смеси, а также после компаундирования ее со смазочным маслом, до более низкого значения, причем смесь составляет большую часть охлаждаемого продукта. Мыла для загущения: щелочные и особенно Li-мыла жирных оксикислот, по преимуществу, 12- оксистеариновой к-ты. Получение смазки может быть осуществлено в виде непрерывного процесса. М. Х.

10657 П. Волокнистая консистентная смазка (Fibrous lubricating grease) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 711041, 23.06.54 [Paint, Oil and Color. J., 1954, **126**, 2911, 243 (англ.)]

Способ приготовления улучшенной водостойкой консистентной смазки, отличающейся волокнистой структурой. Минер. масло смешивается с 5—50 вес.% мыла, полученного на ненасыщ. жирной к-те и соли Li только, либо также с Ca или Sr. Предпочтительно иодное число не ниже 75. Техника приготовления смазки обычна, за исключением того, что в крит. стадии гелеобразования в процессе охлаждения смазка пропускается через вальцы, что способствует вытягиванию частичек кристаллизующихся мыл в длинные волокна. Существенным элементом в приготовлении смазки является перемешивание ее в этот переходной период. М. Х.

10658 П. Смазочные составы, содержащие синтетические загустители. Джаммариа (Grease compositions containing synthetic gelling agents. Giammaria John J.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2698297, 28.12.54

Смазка состоит из маслянистого связующего и соли, взятой в кол-ве, достаточном для загущения его до образования консистентной смазки, и представляющей собой металлич. соль продукта с кислой р-цией. Последний получается следующим образом: алифатич. одноатомный спирт, имеющий ⩾8 атомов C в молекуле, либо алифатич. моноамин, содержащий ⩾8 атомов C в молекуле, реагирует с кислым сополимером α-, β-ненасыщенной многоосновной к-ты и низкомолекулярного органич. соединения, имеющего концевую виниловую группу и до 10 атомов C в молекуле. В р-цию с названными спиртом либо моноамином вступает 50—90% карбоксильных групп кислого сополимера, характеризующегося мол. в. >1000. Металлом соли является металл из I—III групп периодической системы. М. Х.

10659 П. Водостойкие консистентные смазки. Питерсон (Water-resistant greases. Peterson Walter H.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 506507, 12.10.54

Смазочный состав представляет собой минер. смазочное масло, 1—20 вес.% считая на масло активированного силикагеля, и 0,5—40 вес.% из расчета на силикагель 12-оксистеариновой к-ты, либо гидрированного касторового масла. Может быть применен другой неорганич. гель, постоянно поддерживающий в смеси первоначально образовавшуюся гелеобразную структуру, а также неорганич. окисел, содержащий окись Mg. В качестве второго компонента, добавляемого к маслу, можно взять гидрофобное неметаллич. оксисоединение алифатич. ряда, имеющее ⩾8 атомов C в молекуле. Это могут быть жирные оксикислоты, одноатомные спирты, сложные эфиры жирных оксикислот, многоатомные спирты либо неполные жирнокислотные эфиры многоатомных спиртов. М. Х.

10660 П. Усовершенствование состава смазок. Бидо (Perfectionnements à la composition de graisses lubrifiantes. Bidault Ph.) [Esso Standard (Soc. An. Francaise)]. Франц. пат. 1068290, 23.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 687 (франц.)]

К смазочному маслу минер. либо синтетич. происхождения прибавляют определенное кол-во мыла в качестве загустителя, а также стабилизирующий агент, преимущественно небольшие кол-ва продукта конденсации окиси алкилена или же соединения с цепями полиэтоксила. Кроме того, вводят амины или амиды, полученные на основе натуральных или синтетич. жирных кислот. М. Х.

10661 П. Смазочные материалы (Compositions having lubricating properties) [Naamlooze Vennoetschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 700836, 9.12.53 [Fuel Abstrs, 1954, 15, № 5, 56 (англ.)]

Предлагается композиция, обладающая смазочными свойствами и представляющая в основном углеводородное масло, загущенное небольшим кол-вом коллоидального геля металлич. сульфида, растворимого в воде в кол-ве менее, чем 0,0005 *г* на 100 *мл* при 20°. Структура коллоидального геля подобна структуре аэрогеля. А. Ч.

10662 П. Смазочные составы (Lubricating grease compositions) [N. V. de Bataafsche Petroleum maatschappij]. Англ. пат. 705325, 10. 03. 54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii 331 (англ.)]

Смазочный состав с улучшенной механич. стабильностью приготовляется путем смешения смазочного масла, напр. минер. смазочного масла с 2—10 (предпочтительно 3—6) вес. % Al-мыла, полученного на смеси жирной к-ты (оксикислоты, напр. 12-оксистеариновой к-ты или гидрированной к-ты рыбьего жира) и дикарбоновой к-ты алициклич. ряда с мол. в. 300—700, 6-членной моноциклич. к-ты, именно, циклогекс-1-ена, замещенного в положениях 3,4,5 и 6 на RCOOH, R^1COOH, R^2 и R^3 ($R - R^3$ представляют собой алифатич. радикалы с 4—10 атомами C, а R или R^1 —ненасыщ. углеводородный радикал, напр. $CH:CHR^4$, где R^4 — алкил с 2—8 атомами C), т. е. продукта, получающегося при димеризации ненасыщ. к-ты (линолевой к-ты) в присутствии воды. Возможно наличие 0,2—10 вес % неорганич., коллоидального гелеобразующего агента с размером частиц <100 μ, напр. геля SiO_2. Приготовление смазки: линолевая к-та нагревается в течение 6 час. при 320° и давл. 10 *ат* в присутствии 2% воды, после чего 100 ч. получающегося продукта, содержащего димер (85) и немного тримера (12%), смешивается при ~80° с 900 ч. гидрированных к-т рыбьего жира и 5000 ч. воды. Последовательно прибавляется 200 ч. водн. р-ра NaOH, через 5 мин. 590 ч. водн. р-ра $Al_2(SO_4)_3$, при этом т-ра падает до ~65°; смесь опять нагревается до ~80° и осажденное Al-мыло отделяется, промывается и высушивается. Затем мыло нагревается с минер. смазочным маслом Coastal pale с вязкостью при 38° 440 *ccm* до ~165°, последнее добавляется еще в некотором кол-ве, что дает 3,5%-ную конц-ию мыла, смесь нагревается до ~180°, после чего охлаждается в покое в течение 16 час. в противнях в виде 3-дюймового слоя. Готовая консистентная смазка характеризуется числом пенетрации до механич. обработки 339, после механич. обработки 358. Для получения смазки с аналогичными свойствами из Al-мыла только на гидрированных жирных к-тах рыбьего жира необходимо брать 6% мыла для загущения. М. Х.

10663 П. Масло, применяемое при резке металла. Йосимура (Metal-cutting oil. Yoshimura Mataichiro). Япон. пат. 1488, 20.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 604—605 (англ.)]

Масло, применяемое при резке металла, состоит из 2—5% $ROCH_2—CH_2OH$ (R — алкильная группа с длинной цепью), 2—5% Na-сульфата высшего спирта, 2—5% сульфированного касторового масла, 20—30% кристаллич. парафина, остальное — минер. масло. Д. С.

10664 П. Смазка, применяющаяся при обработке металлов. Перри (Metal working lubricant. Perry Jeorge L.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 502124, 4.05.54

Смазка, применяющаяся при обработке металлов, состоит в основном из смеси микрокристаллич. гача, газойля в кол-ве 20—40 вес.% и небольшого кол-ва полиалкиленгликолевого диэфира: 1—5 вес.%. Последний должен совмещаться с другими компонентами смеси. М. Х.

10665 П. Коллоидный графит в масле. Мута (Graphite-in-oil colloid. Muta Akinori) [Hidachi Manufg. Co.]. Япон. пат. 1487, 20.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 608 (англ.)]

Предложен способ приготовления колл. графита в масле, заключающийся в том, что к смеси 2 *г* порошкообразного графита, 0,2 *г* агар-агара и 0,2 *г* К-стеарата, размешанной в течение 5 мин., прибавляют порциями 60 *г* масла для холодильных машин до образования устойчивой эмульсии, пригодной в качестве смазочного или охлаждающего материала в литейном производстве. Д. С.

10666 П. Гидравлические жидкости, содержащие простые виниловые эфиры. Якоб (Vinyl ether containing hydraulic fluids. Jakob Lothar) [Badische Anilin-and Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. США 2706717, 19.04.55

Гидравлическая жидкость содержит 67—83 вес.% насыщ. алифатич. спиртов, содержащих не более 6 атомов С, простых моноэфиров этих спиртов, содержащих до 4 атомов С или же гликолей, имеющих не более 4 атомов С, и 17—33% низковязкого простого поливинилметилового эфира, вязкость 15%-ного бензольного р-ра которого определяется условной величиной, находящейся в пределах 7—10. А. Ж.

10667 П. Антифриз. Михель, Шульц (Kühlflüssigkeit. Michel J. M., Schulz). Пат. ГДР 2113, 31.12.53

Предлагается антифриз, состоящий из воды или воды с гликолем в смеси с глицерином, а также подобные смеси, отличающиеся тем, что они содержат соли высокомолекулярных сульфамидокарбоновых к-т и не оказывают корродирующего действия на металлич. поверхности. Пример: артезианская вода 50 вес. ч.; гликоль 50 вес. ч.; Na-соль алифатич. сульфамидоуксусной к-ты 3 вес. ч. Соль приготовляется путем взаимодействия алифатич. углеводорода с ~14 атомами С в молекуле с SO_2 и Cl_2, амидирования и дальнейшего взаимодействия образовавшегося сульфамида с хлоруксусной кислотой. В. Ж.

См. также: 9351, 9362, 9695, 9738, 9739, 10050, 11142, 11364, 11442, 11707, 11737, 11741, 11770

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

10668. Нефтепродукты как сырье для британской промышленности органич. синтеза. 2.— (Production and utilisation of raw materials in the British chemicals industry. 2—). Petroleum, 1953, 16, № 8, 224—226 (англ.)

Приведены данные о получении окиси этилена через этиленхлоргидрин и прямым окислением этилена; о сравнительной оценке различных методов произ-ва фенола; о дегидрогенизации бутана, о политене, стироле, полистироле и др. Сообщение 1 см. РЖХим, 1954, 22618. Е. С.

10669. Синтез органических фтористых соединений.— (Synthese organischer Fluorverbindungen—). Chem. Technik, 1953, 5, № 10, 599—600 (нем.)

Описан метод получения алифатич. фтористых соединений при атмосферном давлении и относительно низкой т-ре. Активация связи С — Hal, необходимая для обмена органич. связанного галоида на F, достигалась применением УФ-облучения. Этиловый эфир хлоруксусной к-ты в циклогексане при слабом нагревании, перемешивании и облучении УФ-светом (10 час.) давал с KF фторуксусноэтиловый эфир с выходом 13,5%; фторуксуснометиловый эфир получен с 43,2%-ным выходом при проведении р-ции в ацетилацетоне. Указанный метод применим к соединениям с трудно возбудимыми связями С—Hal. 1-фтор-2-хлорэтан (выход 17%) и 1-фтор-2-бромэтан (выход 68%) синтезированы с целью изучения возможности получения различных фреонов этим путем. Из диизопропилового эфира хлорфосфорной к-ты при обработке NaF и УФ-облучении был получен диизопропиловый эфир фторфосфорной к-ты с выходом 80%. Хлоргидрин гликоля при кипении и облучении УФ-светом (3 часа) давал 2-фторэтанол, выход 50%; это же соединение с выходом 40% получено восстановлением фторуксуснометилового эфира $LiAlH_4$ в эфирном р-ре. Формилфторид и этиловый эфир фтормуравьиной к-ты при восстановлении $LiAlH_4$ давали фторметанол — бесцветная жидкость с т. кип. 51° (разл.). Отмечено, что некоторые фтористые соединения оказывают влияние на рост экспериментальных раковых опухолей. М. К.

10670. Влияние «обугливания» нихрома и платинированного нихрома на дегидрогенизацию и дегидратацию изопропилового и *н*-бутилового спиртов. Котелков Н. З., Ж. прикл. химии, 1954, 27, № 9, 1019—1024

Исследованы дегидрирование и дегидратация изопропилового (I) и *н*-бутилового (II) спиртов с применением в качестве катализатора спирали из нихрома (III). Оказалось, что активность III, подвергнутого предварительной термич. обработке (10—12 час. при 550—600°), сильно возрастает вследствие образования на поверхности пленки окислов металлов, которые обладают каталитич. действием. Платинированный III (IV) в опытах с I подвергали предварительной обработке током H_2 со скоростью 1,2 *л/час* в течение 1,5—2 час. Обработка в течение 8,5 час. понижает активность III в 2—2,5 раза, последняя восстанавливается только после 2 час. нагревания при 450° на воздухе и последующей обработки H_2. Происходящее при обработке H_2 «обугливание» с отложением дендритов угля на поверхности повышает активность IV в несколько раз. II с оптимальным кол-вом угля при 250—300° обладает почти исключительно дегидратирующими свойствами; степень дегидратации для I 81,9%, для II 68,44%. IV обладает в основном дегидрирующими свойствами, степень дегидрирования при 300° для I 84,81 % для II 81,63%. Н. С.

10671. Цианистый водород. Шервуд (Hydrogen cyanide. Sherwood Peter W.), Petrol. Process, 1954, 9, № 3, 384—389 (англ.)

Обзор по произ-ву HCN и акрилонитрила в США. Библ. 9 назв. Н. П.

10672. Некоторые производные арилалкилкетонов. Мелье (Quelques dérivés des aryl-alkylcétones. Mellier M. T.), Oléagineux, 1955, 10, № 1, 33—36 (франц.)

Обработкой стеарофенона, лаурофенона, *n*-хлорстеарофенона и *n*-хлорлаурофенона (т. пл. 56,5—57°; 2,4-динитрофенилгидразон — оранжевые кристаллы с т. пл. 102°) в CCl_4 бромом при обыкновенной т-ре (р-ция ускоряется в присутствии $AlCl_3$) получены соответственно: α-бромстеарофенон (т. пл. 49—50°), α-бромлаурофенон (т. пл. 32—33°), α-бром-*n*-хлорстеарофенон (т. пл. 48—49°) и α-бром-*n*-хлорлаурофенон (т. пл. 43—43,5°). Замещение α-Br в боковой цепи протекает значительно легче, чем замещение *n*-галоида в *n*-галогеноарилалкилкетонах. Так, для получения α-диметиламинолаурофенона и α-диметиламино-*n*-хлорлаурофенона (светлобурое масло с резким запахом) достаточно нагревать α-бромлаурофенон и α-бром-*n*-хлорлаурофенон с 33%-ным спирт. $(C_2H_5)_2NH$ несколько часов на водяной бане при 60—80° (в случае α-бром-*n*-хлорлаурофенона — 8 час. при 60° и 1 час при т-ре кипения), тогда как для получения *n*-диметиламиностеарофенона требуется нагреванием *n*-хлорстеа-

рофенона со спирт. $(C_2H_5)_2NH$ 20 час. в автоклаве при 220° (пат. США 2205728). α-Диметиламино-*п*-хлорлаурофенон (50 *г*) при нагревании (100°, 8 час.) с диэтилсульфатом (24 *г*) дает растворимый в холодной воде, весьма вязкий сульфоэтилат. Опыты же получения с $C_6H_5CH_2Cl$ четвертичных аммониевых солей типа цефирола не дали положительных результатов. Аналогично α-диметиламинопроизводным получены: 1) диэтиламинопроизводные, в частности, α-диэтиламино-*п*-хлорлаурофенон (20 *г* α-бром-*п*-хлорлаурофенона, 37 *г* $(C_2H_5)_2NH$, 8 час. при т-ре кипения; масло с резким запахом), не образующий сульфоэтилата и хлорбензилата, но образующий растворимый в горячей воде иодметилат, т. пл. 130—131° (из петр. эф.); 2) α-морфолино-*п*-хлорстеарофенон (из α-бром-*п*-хлостеарофенона и морфолина); 3) α-бензоил-и α-(*п*-хлорбензоил)-лауронитрилы [нагреванием, напр. 20 *г* α-бромлаурофенона в 100 *мл* C_4H_9OH (с C_2H_5OH р-ция идет весьма медленно) 8 час. с 4,2 *г* KCN, и дополнительно 6 час. с 4 *г* KCN, с последующим разбавлением C_6H_6, промывкой водой и отгонкой р-рителей под вакуумом] — бурые масла с резким запахом; 4) α-диэтилмалонат-и α-этилацетоацетат-лаурофеноны (взаимодействием α-бромлаурофенона с $CHNa(COOC_2H_5)_2$ и $CH_3COCHNaCOOC_2H_5$ соответственно), из которых первый — светложелтое масло с приятным фруктовым запахом, разлагающееся при перегонке при 1 *мм*, второй после омыления — светлобурое масло с приятным запахом, обусловленным, повидимому, превалирующим присутствием γ-дикетона $C_6H_5COCH(CH_2COCH_3)(CH_2)_9CH_3$. Полученные соединения могут служить полупродуктами в произ-ве фармацевтических препаратов, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, смачивающих агентов и средств защиты шерсти, кожи, пера и меха. Я. К.

10673. Удешевление способа получения индандиона. Ванаг Г., Галвинь З., Тирзитис Г., Изв. АН ЛатвССР, 1954, № 11, 131—132

Показана возможность замены диэтилфталата в синтезе индандиона-1,3 без изменения выхода (57—61%) на диметилфталат, который в 8 раз дешевле. Э. Р.

10674. Гетерогенный катализ. Будар (Heterogeneous catalysis. Boudart M.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 5, 884—889 (англ.)

Обзор по вопросам приготовления катализаторов, свойств кремнеалюминиевых катализаторов, изучения механизма каталитич. р-ций, в том числе синтеза углеводородов и ряда других вопросов гетерог. катализа. Библ. 211 назв. Б. С.

10675 П. Способ получения ненасыщенных углеводородов. Хюгель (Vefahren zur Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Hügel Robert) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ГФР 902852, 28.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 211 (нем.)]

Эфиры карбоновых к-т нагревают в жидкой фазе с низкомолекулярными жирными к-тами и нелетучими минер. к-тами, напр. с H_2SO_4, и отделяют образовавшиеся олефины. Так, октилацетат $(CH_3COOC_8H_{17})+$ $+CH_3COOH+H_2SO_4$ при 100° дает октен (C_8H_{16}) с выходом свыше 80%. Я. К.

10676 П. Способ получения кислородсодержащих соединений. Харви (Production of oxygen-containing compounds. Harvey P. G.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 703683, 10.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 7, 84 (англ.)]

Кислородсодержащие соединения, в особенности CH_3CH_2CHO (а затем $CH_3CH_2CH_2OH$), получают с улучшенным выходом при нагревании олефина (C_2H_4) в смеси с $CO+H_2$ (в молярном соотношении не больше 1 : 1, напр. 1 : 1—4) при 140—180° (160—170°), под давл. 200—300 *ат* в жидкой фазе в инертном р-рителе, напр. $CO(C_2H_5)_2$, в присутствии растворенного Co-катализатора, напр. соли органич. к-ты (ацетата, лаурата, нафтената, α-бутоксибутирата, нонаноата или гексагидробензоата), или Co-карбонила (получаемого во время р-ции) Диизобутен, содержащий 0,1% Co в форме нафтената, вводят со скоростью 0,25 *л* жидкости в 1 час на 1 *л* реакционного пространства (РП) во взаимодействие с 3 : 1-смесью H_2+CO при давл. 250 *ат* (500 *л* при нормальных условиях в 1 час на 1 *л* РП) в присутствии C_2H_4 (2,4 моля в 1 час на 1 *л* РП) при 160°; при этом получают альдегиды, содержащие 9 атомов C, (превращение 80%) и CH_3CH_2CHO (превращение 90%). В. У.

10677 П. Способ получения кислородсодержащих соединений из олефинов (Production of oxygenated compounds from olefins) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 703491, 3.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 7, 84 (англ.)]

При экзотермич. карбонилировании олефины, CO, H_2O и H_2 совместно нагревают под давлением в начальной реакционной зоне в присутствии катализатора карбонилирования — металла Fe-группы (преимущественно Co). Полученные альдегиды вместе с Co-соединениями (включая Co-гидрокарбонил) и H_2O удаляют, охлаждают в зоне высокого давления, где сконденсировавшиеся жидкие продукты отделяют от несконденсировавшихся газов, а также от воды и растворенного в воде Co. Меньшую часть воды и растворенный Co возвращают в начальную реакционную зону для поддержания в ней высокой конц-ии активного катализатора. Первоначально вода вводится извне в начальную реакционную зону, но в дальнейшем эту воду следует выводить из процесса. В. У.

10678 П. Способ окисления под давлением низших членов парафинового ряда (Verfahren zur Druckoxydation der niederen Glieder der Paraffinreihe) [Gutehoffnungshütte Oberhausen A.-G.]. Австр. пат. 175559, 25.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6825 (нем.)]

Окисление низших членов парафинового ряда, таких как метан и его гомологи, до кислородсодержащих производных, как формальдегид, проводят циклич. методом под давл. 1—12 *ат* в присутствии небольших кол-в окиси азота и содержащих бораты щел. металлов твердых катализаторов. Объемные соотношения между кислородом и метаном должны быть при этом равны 0,5 и ниже. В. П.

10679 П. Способ разделения органических смесей. Гаррисон, Сомерс (Process of separating organic mixtures. Harrison James M., Somers Allen E.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2704271, 15.03.55

Вводят смесь ацетона и метилацетата в дистилляционную зону, прибавляют *н*-пентан для образования азеотропа (А) с ацетоном и отгоняют этот А (т. кип. 32,5°/760 *мм*). После чего А вводят в дистилляционную зону с пониженным давлением и при давл. ниже 0,16 *ат* разгоняют, отбирая ацетон из нижней, а *н*-пентан из верхней части зоны. Приведена схема процесса разделения. В. У.

10680 П. Гидрохлорирование ненасыщенных органических соединений под действием электрического разряда. Хертог, Брёйн (Hydrochlorination of unsaturated organic compounds by electrical discharge. Hertog Herman Johannes den, Bruin Pieter) [Shell Development Co.]. Пат. США 2672438, 16.03.54

Способ аномального присоединения HCl к органич. соединениям (по крайней мере с 3 атомами C), имеющим несимметричную олефиновую связь, отличается тем, что указанные в-ва взаимодействуют с HCl в присутствии HBr под влиянием тихого электрич. разряда

в течение не более чем 15 мин. При этом в качестве основного продукта получаются соединения с таким же числом атомов углерода, как в исходном веществе. М. К.

10681 П. Гидробромирование олефиновых соединений при действии электрического разряда. Хертог, Брёйн (Hydrobromination of olefinic compounds by electrical discharge. Hertog Hermann Johannes den, Bruin Pieter) [Shell Development Co.]. Пат. США 2672439, 16.03.54

Способ гидробромирования олефиновых соединений, содержащих по крайней мере одну алифатич. двойную связь, отличается тем, что р-цию HBr с указанными в-вами ведут под влиянием тихого электрич. разряда в течение не более чем 15 мин. При этом происходит аномальное присоединение HBr и в основном получаются в-ва с тем же числом атомов C, что и в исходном продукте. М. К.

10682 П. 1,4-дихлорбутан из тетрагидрофурана. Таниями (1,4-Dichlorobutane from tetrahydrofuran. Taniyama Masakazu) [Toho Rayon Co.]. Япон. пат. 4068, 21.08.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1815 (англ.)]

Смесь 50 ч. $ZnCl_2$, 25 ч. геля SiO_2 и 5 ч. пемзы при 150° обрабатывают 50 *г* тетрагидрофурана (по каплям, 4 часа) при пропускании газообразного хлора. Реакционная масса разделяется на верхний слой, содержащий HCl, и нижний — густую жидкость, дающую при перегонке с паром 45,5 *г* (51,6%) $(CH_2CH_2Cl)_2$, т. кип. 34—36°/4 *мм*. М. К.

10683 П. Метиленовые соединения. Масуно, Асахара (Methylene compounds. Masuno Minoru, Asahara Teruzo). Япон. пат. 2219, 20.05.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1780 (англ.)]

Малоновый эфир 40 *г*, $(CH_2O)_n$ 15 *г* и 3 *г* $ZnCl_2$ в 100 *г* лед. CH_3COOH нагревают при 100°, оставляют на ночь и после перегонки в вакууме выделяют 34 *г* метиленмалонового эфира, выход 85%, т. кип. 95—100°/12 *мм*. Аналогично, из 65 *г* ацетоуксусного эфира, 30 *г* $(CH_2O)_n$ и 5 *г* $(CH_3COO)_2Zn$ в 200 *г* CH_3COOH получают 52 *г* метиленацетоуксусного эфира, выход 80%, т. кип. 82—86°/14 *мм*. М. К.

10684 П. Гидролиз органических сложных эфиров. Накао (Hydrolysis of organic esters. Nakao Shinroku) [Nippon Carbide Industries Co.]. Япон. пат. 1974, 8.05.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1780 (англ.)]

Азеотропную смесь, содержащую 81 *кг* CH_3COOCH_3 и 19 *кг* CH_3OH кипятят с 108 *кг* воды и 53,4 *кг* H_3PO_4 и после перегонки получают 23,2 *кг* CH_3OH, 7,86 *кг* CH_3COOH и 71,28 *кг* CH_3COOCH_3. Обычная перегонка при 110° дает р-р, содержащий 31,5 *кг* CH_3OH, 23,4 *кг* CH_3COOH, 50,4 *кг* CH_3COOCH_3 и 72,6 *кг* воды; при фракционированной перегонке р-ра получают 31,5 *кг* CH_3OH и 23,4 *кг* (36%) CH_3COOH. Остаток, состоящий из 28 *кг* воды, 53,4 *кг* H_3PO_4, 0,5 *кг* CH_3OH, 1,0 *кг* CH_3COOH и 0,5 *кг* CH_3COOCH_3 снова вводят в реакцию. М. К.

10685 П. Способ получения эфиров карбоновых кислот. Реппе, Кутепов, Титценталер (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern. Reppe Walter, Kutepow Nikolaus V., Titzenthaler Eckart) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 891256, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 26, 5851 (нем.)]

Эфиры карбоновых к-т получают из спиртов и CO при 140—185° и 150—250 *атм* в присутствии солей кобальт- или железокарбонилводородных к-т, напр., $Hg[Co(CO)_4]_2$, и небольших кол-в свободных галоидов или галоидных соединений. Из CH_3OH получен метилацетат, из C_2H_5OH — этилпропионат. М. К.

10686 П. Способ получения *бис*-(хлорметилового) эфира. Бак (Preparation of bis-chloromethyl ether. Buc Saul R.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2704299, 15.03.55

Бис-(хлорметиловый) эфир получают смешением CH_2O, $ClSO_3H$ и HCl при т-ре 0—20° в таких соотношениях, чтобы кол-во $ClSO_3H$ и HCl было достаточно для получения 1,1—1,4 моля реагирующего Cl_2 на 1 моль CH_2O и конечная конц-ия H_2SO_4 достигала 50—100%. В. У.

10687 П. Эфиры ацетоэтилмалоновых кислот и способ получения их. Кресс (Esters of acetoethylmalonic acids and process. Kress Bernard H.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 506893, 26.10.54

Диэтиловые эфиры ацетоэтилмалоновых к-т (в частности, диэтиловый эфир ди-(ацетоэтил)-малоновой к-ты) получают обработкой диэтилового эфира малоновой к-ты в диоксане метилвинилкетоном в присутствии гидроокиси триметилбензиламмония (катализатор). Я. К.

10688 П. Способ получения этилового спирта гидратацией этилена. Шрейдер, Янг, Бернтсен (Process of producing ethyl alcohol by hydration of ethylene. Schrader Robert J., Young Howard S., Berntsen Herry J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2673221, 23.03.54

Непрерывный способ получения C_2H_5OH р-цией этилена с паром в присутствии катализатора гидратации при повышенных т-ре и давлении (причем в рециркулирующем газе присутствуют значительные кол-ва газообразных примесей) отличается тем, что содержание свободного O_2 в газах, контактирующих с катализатором, не превышает 0,2%. М. К.

10689 П. Усовершенствования, относящиеся к способу получения сложных цианоалкоксиэфиров, к полученным по этому способу сложным цианоалкоксиэфирам, к полимерам из этих сложных цианоалкоксиэфиров, а также к каучукоподобным композициям, содержащим эти полимеры. Уэсп, Морнер, Маури, Рингуолд (Perfectionnements relatifs à un procédé de préparation de cyano ether-esters, aux cyano ether-esters obtenus par ce procédé, aux polymères de ces cyano éther-esters, ainsi qu'à des compositions caoutchouteuses contenant ces polymères. Wesp George L., Morner Richard R., Mowry David T., Ringwald Eugene L.) [Monsanto Chemical Co.]. Франц. пат. 1071846, 6.09.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1226 (франц.)]

Акриловую или метакриловую к-ту или галоидангидриды этих к-т, напр. хлорангидрид акриловой или бромангидрид метакриловой к-ты, приводят во взаимодействие в присутствии катализатора этерификации с оксиалкоксинитрилом общей ф-лы $HOCH(R)\text{-}[CH(R')OCH(R'')]_nCH(R''')CN$, где R, R', R'' и R''' — атомы H или CH_3-группы, а $n = 1, 2$ или 3. Я. К.

10690 П. Способ удаления спиртов из их смесей с углеводородами. Рёлен, Бюхнер (Verfahren zum Entalkoholisieren von Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemischen. Roelen Otto, Büchner Karl) [Ruhrchemie A.-G.] Пат. ГФР 913808, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 5, 1180 (нем.)]

Спирты выделяют из их смесей с углеводородами экстрагированием р-рами поверхностноактивных в-в, напр. солей жирных к-т или сульфокислот, при т-ре не выше 100°; затем спирты извлекают из полученных растворов не смешивающимися с водой растворителями. В. У.

10691 П. Способ выделения алифатических спиртов из их водных растворов путем перегонки. Бюхнер (Verfahren zur Gewinnung von aliphatischen Alkoholen aus deren wäßrigen Lösungen durch Destillation. Büchner Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 896794, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8667 (нем.)]

Способ отличается тем, что водн. р-ры алифатич. спиртов обрабатывают водорастворимой солью моно,- ди-, окси- или других замещенных карбоновой к-ты. Последующую перегонку проводят до разделения дистиллата на два слоя. При выделении спиртов из продуктов гидрирования CO, в частности полученных с Fe-катализатором, применяют соли, которые присутствуют в реакционной массе после нейтр-ции к-т или щел. расщепления эфиров. М. К.

10692 П. Обезвоживание водного раствора пропинола путем азеотропной перегонки. Мак-Кинли (Dehydrating aqueous propynol by azeotropic distillation. McKinley G.) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 705670, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 229 (англ.)]

Водный р-р пропинола (I) — азеотропа, содержащего 44,1% I перегоняют в присутствии C_6H_6 и 0,25—5% HCl или янтарной к-ты (II) для удаления воды в форме ее азеотропа с C_6H_6; при этом остается чистый безводн. I или смесь I с II, легко разделяемая перегонкой. В. У.

10693 П. Разделение изомерных спиртов селективной ацетализацией. Мак-Атир, Унс (Separation of isomeric alcohols by selective acetalization. McAteer James H., Wiess Herbert K.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2673222, 23.03.54

Способ разделения смеси близкокипящих одноатомных первичных, вторичных и третичных спиртов отличается тем, что спирты вводят в р-цию (при 50—200° в присутствии катализатора ацетализации) с альдегидом, кол-во которого не достаточно для полной ацетализации всех спиртов. Из полученной смеси ацеталей, непрореагировавших спиртов и альдегидов удаляют воду, нагревают при 50—200° в присутствии катализатора до полного взаимодействия непрореагировавшего первичного спирта с ацеталями вторичных и третичных спиртов и отделяют эти спирты от остающихся ацеталей. М. К.

10694 П. Высшие спирты из ацетальдегида. Мацуё, Цуцуми (Higher alcohols from acetaldehyde. Matsuyo Keizo, Tsutsumi Shigeru) [Nippon Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 2217, 20.05.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1780 (англ.)]

Способ получения высших спиртов из ацетальдегида отличается тем, что 50 *г* CH_3CHO, 40 *г* $CH_3CH{=}CH{-}{-}CHO$, 40 *г* 95%-ного C_2H_5OH и 0,8 *г* пиперидина нагревают в автоклаве 4 часа при 60° и 30 *атм* и гидрируют 6 час. 180° и 100 *атм* H_2 в присутствии 1 *г* Ni; после фракционированной перегонки получают 18,5 *г* гексанола, 5 *г* октанола и 1 *г* деканола. М. К.

10695 П. Способ получения многоатомных спиртов каталитическим восстановлением углеводов (Procédé de préparation des alcools polyvalents par réduction catalytique des carbohydrates) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1040669, 16.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 212—213 (нем.)].

Водный р-р углеводов (напр., р-ры глюкозы, в том числе содержащие декстрин) пропускают с H_2 под повышенным давлением при 100° сверху вниз через катализатор, содержащий более 20% Ni и SiO_2. Напр., р-р, содержащий 24 вес.% глюкозы и 4,3 вес.% декстрина, пропускают (со скоростью 0,5 *кг/час* на 1 *л* катализатора) тонким слоем с H_2 (1000 *л* на 1 *кг* р-ра) под давл. 150 *ати* в вертикальной контактной печи над слоем Ni-бокситного катализатора (40% Ni, 11,2% SiO_2 и 48,8% боксита) высотой 1 *м* и диам. 5 *см*. Гидрирование протекает в три температурных интервала: при 120—130°, 140—150° и 200—210°. Состав конечного продукта (в %): 99 сорбита, 0,1 глюкозы, 0,8 декстрина и 0,1 золы. Я. К.

10696 П. Способ нитрования одноатомных вторичных спиртов (Verfahren zur Nitrierung einwertiger sekundärer Alkohole) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ГФР 902378, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8903 (нем.)]

Нитрование одноатомных вторичных спиртов, в особенности спиртов, содержащих не более 8 атомов C, нитрующей смесью из H_2SO_4 и HNO_3 (2 : 1—2) проводят при т-ре не выше —10° при очень тесном контакте спирта с нитрующей смесью и быстром отделении образовавшегося нитрата от к-ты. Образующиеся в небольших кол-вах нитриты отмывают р-ром мочевины, и присутствующий спирт экстрагируют 85%-ной H_3PO_4. Я. К.

10697 П. N-Метиламиноспирты (N-Methyl amino alcohols) [Monsanto Chemicals (Aust) Ltd]. Австрал. пат. 155260, 4.03.54

Способ получения N-метилпроизводных аминоспиртов заключается в метилировании аминоспиртов формальдегидом или его полимерами и муравьиной к-той. Патентуется также продукт, получающийся по этому способу. И. З.

10698 П. Способ частичного окисления олефинов в гликоли с одновременным образованием их сложных эфиров. Снайдер (Process for the partial oxidation of olefins to form glycols and esters thereof. Snyder John C.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2701813, 8.02.55

Исходный бутилен, с содержанием бутилена-2, подвергают частичному окислению в присутствии Co-ацетата и не меньше 3 молей CH_3COOH на 1 моль бутилена, содержащим O_2 газом при 50—250°, под давлением, достаточным для поддержания большей части бутилена-2 в жидкой фазе. В. У.

10699 П. Способ получения бутандиола-1,2. Пазедах, Штейнхофер (Verfahren zur Herstellung von Butandiol-1,2. Pasedach Heinrich, Steinhofer Adolf) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 899190, 10.12.53 [Chem Zbl., 1954, **125**, № 38, 8668 (нем.)]

Бутандиол-1,2 получают обработкой 1,4-бутандиол-2-она водородом в присутствии катализатора гидрирования при начальной т-ре 100°. В качестве побочного продукта образуется бутантриол-1,2,4. М. К.

10700 П. Обработка (очистка) формальдегида (Formaldehyde treatment) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 706663, 31.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 9, 11374 (англ.)]

Водный CH_2O, получаемый, напр., при частичном окислении C_4H_{10} в паровой фазе, с последующей (после окисления) отгонкой легко летучих с водяным паром, очищают (желательно после концентрирования в вакууме) противоточным экстрагированием 0,1—6 объемами CH_2Cl_2. Пример: водн. CH_2O (14%-ный) перегоняют с водяным паром (~3 *ат*); головную фракцию, содержащую 20% CH_2O, отделяют от фракции с т. кип. 95—99° и испаряют под давлением ниже 1 *ат* до конц-ии 45 вес.%. Сырой концентрат (1400 частей в 1 час) экстрагируют CH_2Cl_2 (3200 частей в 1 час) при 25—35° и перегоняют, получая р-р с бромным числом 0,07 против первоначального 1,41. Б. М.

10701 П. Способ получения ненасыщенных альдегидов. Хадли, Никол (Manufacture of unsaturated aldehydes. Hadley D. J., Nichol

R. J.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 694362, 22.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 17, 10058 (англ.)]

Окисление пропилена, изобутилена (I) или диизобутилена (II) в газообразной форме до соответствующих альдегидов проводят в присутствии катализатора Cu-силиката (III), лучше осажденного в присутствии разб. HNO_3. Газ смешивают с воздухом и парами Se перед пропусканием над III; поддерживают pH III на уровне 4,5—7, не отмывая III от HNO_3. 50 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (IV) в 200 *мл* H_2O и 365 *мл* н. HNO_3 обрабатывают 50 *г* метасиликата Na в 1 *л* воды (pH фильтрата после осаждения III равен 4,6), осадок (10 *г*) отфильтровывают, сушат при 100°, нагревают 1 час при 300°, размалывают, формуют в шарики, нагревают 1,5 часа при 600°, затем при 320°. 2 объемн. ч. I и 98 объемн. ч. воздуха пропускают над сплавленным Se, а затем полученную смесь из 25 *л/час* газа и 0,02 *г/час* паров Se пропускают при 320° над III, получают превращение I а 33% в метакролеин (V) и на 8% в CO_2. При применении для осаждения 0,50 или 300 *мл* HNO_3 получают pH фильтрата 8,5, 6,1 и 5,1 соответственно и превращение в V составляет 13,48 и 13% и в CO_2 8,35 и 2%. 30 *г/час* II смешивают с 400 *л/час* воздуха и 0,39 *г/час* Se-паров и пропускают при 320° в стальной трубе над 170 *г* шариков III (осажденном при pH 5,8): конденсацией при 20° регенерируют Se и получают некоторое кол-во жидкости и 80 *л/час* газа, который промывают водой в скрубере, а затем конденсируют охлаждением смесью твердого CO_2 и спирта. Перегонкой с паром конденсата и скруберной жидкости получают органич. слой, состоящий из $CH_2 = C(CH_2C(CH_3)_3)CHO$, $(CH_3)_3CCH = C(CH_3)CHO$ и непрореагировавшего II, разделяемые перегонкой; получают превращение II на 33,8% в C_8-альдегиды, 43,6% II регенерируется. С повышением pH выходы III уменьшаются. В случае применения избытка 0—100% IV по отношению к эквиваленту III при проведении осаждения в отсутствие HNO_3 превращение I в V увеличивается с 13 до 29% с одновременным снижением превращения в CO_2 до 3%. В. У.

10702 П. Получение кротонового альдегида (Production of crotonaldehyde) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 686045, 14.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 7, 3995 (англ.)]

Непрерывное получение кротонового альдегида осуществляют прибавляя технич. альдоль к р-ру электролита при 60—110° и pH 2—6, отгоняя часть кротонового альдегида и прибавляя непрореагировавший ацетальдегид и отделенный органич. слой к второму р-ру электролита для завершения кротонизации. Кротоновый альдегид выделяют перегонкой. М. К.

10703 П. Способ получения полиенальдегида (Verfahren zur Herstellung eines Polyenaldehyds) [F. Hoffmann-La Roche und Co. A.-G.]. Швейц. пат. 296661, 296665, 1.05.54 [Chimia, 1954, 8 № 7, 183 (нем.)]

8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен -1′-ил)- 2,6 - диметилоктатриен-2,4,6-аль-1 получают конденсацией 4-триметилциклогексенил-2-метилбутен-2-аля-1 (I) с 1-эфиром 1-окси-2-метил-2-оксибутина-3 до соответствующего 1-эфира 1-окси-2,6-диметил,-2,5-диокси-8-триметилциклогексенилоктен-6-ина-3, аллильной перегруппировкой, частичным гидрированием тройной связи, дегидратированием и обработкой к-той, а также конденсацией I с эфиром 1-окси-2-метилбутен-1-ина-3 в эфир 1-окси-2,6-диметил-5-окси-8-триметилциклогексенилоктадиен-1,6-ина-3, частичным гидрированием тройной связи и обработкой кислотой. В. У.

10704 П. Способ получения γ-хлормасляного альдегида (Verfahren zur Herstellung des neuen γ-Chlorbutanals) [Johann G. W., Opfermann und Sohn.]. Австр. пат. 175883, 25.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 30, 6825 (нем.)]

Хлорангидрид γ-хлормасляной к-ты растворяют в абс. ксилоле и гидрируют при кипячении с обратным холодильником в присутствии катализатора $Pd/BaSO_4$, отравленного добавкой р-ра S в хинолине. γ-Хлорбутаналь (т. кип. 45—55°/15 *мм*) может быть использован в синтезах циклич. систем, напр., для получения пирролина и пирролидина по Гриньяру или Реформатскому. В. П.

10705 П. Способ получения ацеталей. Фревель, Хеделунд (Acetals and process for making the same. Frevel Ludo K., Hedelund John William) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2691684, 2691685, 12.10.54

Ацетали получают пропусканием в парообразном состоянии смеси насыщ. C_{1-7}-алифатич. альдегидов и одноатомных C_{1-6}-алифатич. спиртов (причем, по пат. 2691684, по крайней мере, один реагент является CH_2O или CH_3OH) через реакционную зону при 350—600° в отсутствии катализатора и при длительности контакта 0,1—10 сек., после чего выходящие пары охлаждают для конденсации жидких продуктов, из которых выделяют ацеталь. По пат. 2691685, альдегиды, в частности, содержат 2—3 атома С, а взятые одноатомные алифатич. спирты могут быть и вторичными. В. У.

10706 П. Способ получения фракций, не содержащих ацеталей, из продуктов гидрирования окиси углерода. Бюхнер (Verfahren zur Herstellung von acetalfreien Fraktionen aus Produkten der Kohlenoxydhydrierung. Buchner Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 910539, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 50, 11541 (нем.)]

Свободные от ацеталей фракции получают из продуктов гидрирования CO, состоящих, наряду с углеводородами, преимущественно из O-содержащих в-в (в том числе, ацеталей или альдегидов и спиртов), перегонкой в присутствии воды и к-т или соединений, которые при окислении или гидролизе сложных эфиров могут образовать кислоты. В. У.

10707 П. Способ получения 1,5-кетоальдегидов. Мо, Уорнер (Synthesis of 1,5-ketoaldehydes. Moe Owen A., Warner Donald T., [General Mills Inc.]. Канад. пат. 505957, 21.09.54

Кетоальдегиды, общей ф-лы $RCH_2CO—C(R^1)(COOR^2)—CHR^3—CHR^4—CHO$ (R, R^1 и R^2 — одинаковые или различные, H или низшие алкилы; R^3 и R^4 — один H, другой H или CH_3), получают р-цией кетонов, общей ф-лы $RCH_2CO—CH(R^1)—COOR^2$ с α, β-ненасыщенным альдегидом, общей ф-лы $R^3CH = C(R^4)CHO$, в которых R, R^1, R^2, R^3 и R^4 имеют вышеуказанное значение. Р-цию проводят в среде р-рителя при низкой т-ре и в присутствии каталитич. кол-ва щел. катализатора. В частности, указано получение в этих условиях γ-ацетил-γ-карбэтоксимасляного альдегида или его γ-алкилзамещенного р-цией ацетоуксусного эфира или его α-алкилзамещенного с акролеином. В. У.

10708 П. Способ получения кетонов реакцией этилена с альдегидами. Стайтлер, Литл (Reacting ethylene and aldehyde to produce ketone. Stiteler Charles H., Little Julian R.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 503231, 25.05.54

Нагревают неводн. реакционную смесь, содержащую около 1,36 моля ацетальдегида на 1 моль C_2H_4 в присутствии перекиси бензоила (катализатор) при 80—84° и начальном давл. около 50 *ат* в течение 20 час. и поддерживают указанное давление введением C_2H_4 во время р-ции. По окончании выделяют из реакционной смеси метилэтилкетон, метил-*н*-бутилкетон и метил-*н*-гексилкетон. В. У.

10709 П. Получение перекиси водорода и кетонов (Process for the production of hydrogen peroxide and

the hydrogen peroxide so produced) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 708339, 5.05.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 18, 11017 (англ.)]

При р-ции O_2 (I) со вторичными спиртами, содержащими 3—6 атомов C, получают (при 70—160°) H_2O_2 (II) и кетоны; напр., газообразный I пропускают при 2,5 *атм* в течение 29 час. через смесь 300 *мл* изопропанола и 5 *мл* 50%-ного водн. р-ра II. Получают 0,555 моля II и 0,575 моля CH_3COCH_3. Выход II 90%. Другие примеры описывают окисление 2-бутанола, 2-метил-4-пентанола, бутандиола-2,3 и циклогексанола. Следует избегать в-в, способных разлагать перекиси, для чего тщательно очищают сосуд и применяют не только простую промывку горячей HNO_3 и H_2SO_4, но и проведение в сосуде повторного процесса некаталитич. окисления органич. соединений. Я. Ш.

10710 П. Способ получения [4-метил-6-(1′,1′,5′-триметилциклогексадиен-3′,5′-ил-6′)-гексатриен-1,3,5-ил]-метилкетона (Verfahren zur Herstellung von [4-methyl-6-(1′,1′,5′-trimethylcyclohexadien-(3′,5′)-yl-6′)-hexatrien-(1,3,5-yl)-methylketon) [F. Hoffman-La Roche and Co. A.-G.]. Швейц. пат. 298133, 1.07.54 [Chimia, 1954, 8, № 12, 291 (нем.)]

Из 4,5-дегидро-β-ионона и бромуксусного эфира обработкой Zn по Реформатскому получают соответствующую β-оксикарбоновую к-ту, отщепляют от нее воду, восстанавливают $LiAlH_4$ полученный дегидро-β-ионилиденуксусный эфир до дегидро-β-ионилиденэтилового спирта, и обработкой последнего ацетоном и Al-*трет*-бутилатом получают [4-метил-6-(1′,1′,5′-триметилциклогексадиен-3′,5′-ил-6′)-гексатриен-1,3,5- ил]- метилкетон. В. У.

10711 П. Выделение органических кислот из водных растворов. Брайс (Recovery of organic acids from aqueous solutions. Bryce Hugh G.) [The Sharples Corp.]. Пат. США 2697725, 21.12.54

Выделение органич. к-т из водн. р-ров, содержащих анионы минер. к-ты и анионы муравьиной, уксусной, масляной, щавелевой, янтарной, глутаровой, трикарбаллиловой, акриловой, малеиновой, аконитовой, фталевой, бензойной, яблочной, итаконовой, лимонной, глутаминовой, винной или трихлоруксусной к-ты, проводят смешением р-ра с анионитом и доведением pH смеси до 4—6; в результате анионы органич. к-ты адсорбируются на анионите. Я. К.

10712 П. Способ получения чистой и безводной уксусной кислоты (Procédé d'obtention d'acide acétique pur et anhydre) [Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1070353, 23.07.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 6, 1217 (франц.)]

Получаемую из CaC_2 технич. водн. уксусную к-ту (I) подвергают нагреву с азеотропной добавкой, которую частично после отделения воды непрерывно или периодически возвращают в цикл, предварительно очищая от примесей, главным образом метилацетата, с помощью водн. (не более 50%-ной) I. Очищ. вспомогательная азеотропная добавка может быть вновь использована для перегонки технич. I. Я. К.

10713 П. Выделение низших жирных кислот из органических смесей путем перегонки. Мак-Лейн, Нейтан, Рейн (Separation of low molecular weight fatty acids from organic mixtures by distillation. McLean A., Nathan W. S., Rayne T. A.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 707153, 14.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, 492 (англ.)]

Лишенный легких фракций продукт частичного окисления воздухом парафиновых углеводородов (напр., C_7H_{16}) после перегонки водн. фазы и предварительной экстракции водонерастворимых примесей подвергают азеотропной перегонке (целесообразно путем непрерывного процесса) при 110—150° в присутствии воды и ароматич. углеводородов C_6—C_9 (напр., толуола). После разделения водн. и органич. фазы из последней перегонкой выделяют жирные кислоты. М. К.

10714 П. Способ обработки реакционных смесей, полученных в результате окисления алициклических или алифатических соединений азотной кислотой с целью получения дикарбоновых кислот (Procédé pour le traitement des mélanges de réaction obtenus lors de l'oxydation, en vue de l'obtention d'acides dicarboxyliques, de composés hydroaromatiques ou aliphatiques avec de l'acide nitrique) [Badische Anilin-and Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1062320, 21.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 72 № 23, 476 (франц.)]

Смесь после окисления упаривают под пониженным давлением до полного удаления воды (предпочтительно после отделения продуков, выпадающих во время охлаждения смеси), остаток нагревают при т-ре между 100 и 200° до прекращения выделения окислов азота и очищают оставшуюся массу перекристаллизацией или перегонкой. Я. К.

10715 П. Способ получения алифатических или циклоалифатических карбоновых кислот, в особенности дикарбоновых. Пистор, Плинингер (Verfahren zur Herstellung aliphatischer oder cycloaliphatischer Carbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren. Pistor Hans Joachim, Plieninger Hans) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 888242, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1347 (нем.)]

Циклопарафинкарбоновые к-ты, замещенные одноатомными функциональными группами, в особенности оксициклопарафинкарбоновые к-ты и их производные соответствующих спиртов, альдегидов или кетонов, нагревают с щелочами (щел.-зем. щелочами) при т-ре выше 100° (250—400°); можно применять щелочи в твердом виде или растворенные, или суспендированные в воде или органич. р-рителях. Пимелиновую к-ту получают из 2-оксициклогексанкарбоновой к-ты, ее метилового эфира или α-хлоргексагидробензойной к-ты; адипиновую к-ту — из 1-или 2-оксициклопентанкарбоновой кислоты. В. У.

10716 П. Способ получения глутаровой кислоты. Грубеш, Шлихтинг (Verfahren zur Herstellung von Glutarsäure. Hrubesch Adolf, Schlichting Otto) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 887943, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3564 (нем.)]

Для получения глутаровой к-ты 1-цианциклопентанон-2 окисляют 40—70%-ной HNO_3 при 50—90° в присутствии V_2O_5 и окислов N. Из реакционной массы путем экстракции C_6H_6, CCl_4, $CHCl_3$ или C_6H_5Cl удаляют побочные NO_2-содержащие продукты, водн. р-р упаривают и отфильтровывают глутаровую к-ту. Из экстракта и водн. маточного р-ра при нагревании с конц. H_2SO_4 или H_3PO_4 получают дополнительное кол-во глутаровой кислоты. М. К.

10717 П. Способ получения корковой кислоты. Реппе, Клагер, Шлихтинг (Verfahren zur Herstellung von Korksäure. Reppe Walter, Klager Karl, Schlichting Otto) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 890950, 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 35, 7979 (нем.)]

Окислением циклооктана CrO_3, HNO_3 или $KMnO_4$ получают с выходом ~ 70% корковую к-ту, т. пл. 141—142° (из воды или 6%-ной HNO_3). В. У.

10718 П. Способ получения карбоновых кислот и их эфиров. Реппе, Кутепов (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren und deren Estern. Reppe Walter, Kutepow Nikolaus) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР

893499, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3106 (нем.)]

Карбоновые к-ты и их эфиры получают взаимодействием спиртов и CO под давлением. В качестве катализатора применяют галоидопроизводные металлов группы железа, или свободные металлы или их соединения, с добавлением галогенов или галогенсодержащих соединений. Р-цию ведут в присутствии ароматич. углеводородов, критическая т-ра которых > т-ры р-ции; напр. с бензолом работают при т-ре до 288°, с толуолом — до 320°. Приведены примеры получения уксусной к-ты и ее метилового эфира из CH_3OH и CO. Я. Ш.

10719 П. Эфиры жирных кислот, содержащие свободные оксигруппы. Т о е д а (Esters of fatty acids having free hydroxyl groups. T o y o d a K e n) [Bureau of Industrial Technics]. Япон. пат. 1290, 11.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 1, 649 (англ.)]

Смесь из 100 ч. масла куколки шелкопряда, 22 ч. глицерина, 17 ч. CH_3OH и 2 ч. NaOH нагревают 1 час при 100°, в результате чего получают продукт с кислотным числом 152,6. Я. К.

10720 П. Способ получения 3-кетокарбоновых кислот. Ш и к (Verfahren zur Herstellung von 3-Ketocarbonsäuren. S c h i c k h O t t o von) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 897555, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3564 (нем.)]

Способ получения 3-кетопимелиновой к-ты отличается тем, что смесь 40 ч. диметилового эфира 3-нитропимелиновой к-ты и 400 ч. воды нагревают 24 часа при 80—90° со 100 ч. $Ca(OH)_2$ (вместо водн. р-ра щелочи по основному пат. 888102 см. РЖХим, 1956, 4804), выход 80%. М. К.

10721 П. Способ получения 10-аминодеканкарбоновой кислоты (Procédé de préparation de l' acide 10-aminodécanoique) [Société Organico]. Швейц. пат 287218, 16.03.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3586 (нем.)]

Из 10-бромдекановой к-ты и NH_3 получают 10-аминодеканкарбоновую к-ту, т. пл. 177°, применяющуюся для синтеза полиамидов. Побочным продуктом является иминодидекановая кислота. М. К.

10722 П. Способ выделения по крайней мере одной основной аминокислоты из смеси аминокислот (Procédé de séparation d'au moins un amino-acide basique à partir d'un mélanged' aminoacides) [Rohm und Haas Co.]. Швейц. пат. 286274, 16.02.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 215 (нем.)]

Раствор смеси аминокислот (I) обрабатывают ионитом, содержащим COOH- и $COOCH_3$-группы, при pH реакционной среды, лежащей ниже изоэлектрич. точки части основных I и части других I; при этом основные I находятся в вымываемом р-ре. В качестве ионитов применяют в особенности полимеры дивинилбензолметакриловой к-ты, которые последовательно обрабатывают щел. или аммиачным р-ром и буферным р-ром (Na-ацетат) таким образом, чтобы их можно было применять для отделения одной или нескольких основных I из р-ра, содержащего подобные нейтр. или кислые I при pH среды 6,3—7,6, и для отделения одной или нескольких I из р-ра, содержащего другие основные I при pH среды 7,6—9,7. В. У.

10723 П. Способ превращения гексахлорацетона в трихлоруксусную кислоту и хлороформ, отделения и выделения трихлоруксусной кислоты. Г и л б е р т, К е л л и, В у л ф (Conversion of hexachloroacetone into trichloroacetic and chloroform and separation and recovering of trichloroacetic acid. G i l b e r t E v e r e t t E., K e l l y D o n a l d H., W o o l f C y r i l) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2695918, 30.11.54

Способ превращения гексахлорацетона (I) в трихлоруксусную к-ту (II) и $CHCl_3$ заключается в смешении у моля I с водн. р-ром 1 моля гидроокиси щел. металла при т-ре ниже 60° для образования при р-ции металлич. соли II и хлороформа; затем смесь подкисляют избытком H_2SO_4, в кол-ве, достаточном для образования свободной II и $NaHSO_4$; при этом смесь остается жидкой и не содержит твердого осадка. В. У.

10724 П. Эфиры кето-γ-алкоксиаконитовой кислоты (Keto-γ-alkoxy aconitic esters) [E. Lilly and Co.]. Англ. пат. 712511, 28.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, 235 (англ.)]

Нагреванием 1 моля этилового эфира триэтоксиуксусной к-ты, 1 моля диэтилового эфира щавелевоуксусной к-ты и 2,2 моля $(CH_3CO)_2O$ 1 час при 120°, а затем 8 час. при 140° с отгонкой выделяющегося уксусноэтилового эфира получают триэтиловый эфир α-кето-γ-этоксиаконитовой к-ты (1-кето-3-этоксипроп-2-ен-1,2,3-трикарбоксилат), т. кип. 154—156°/~3 *мм*, n_D^{25} 1,4697, d_{26}^{26} 1,1556, употребляемый для получения пиридоксина. В. У.

10725 П. Способ получения хлористого ацетила (Procédé de préparation de chlorure d'acétyle) [Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Electrochemische Industrie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1070739, 10.08.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1217 (франц.)]

Смесь CO и CH_3Cl пропускают при т-ре между 800 и 900° и давл. ⩾1 *атм* через не содержащий катализатора пустой неметаллич. реакционный сосуд. Я. К.

10726 П. Замещенные амиды (Substituted amides) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 158569, 16.09.54

Замещенные амиды, общей ф-лы R—CO—NR′R″ (R и R″ — органич. радикалы; R′—H; причем R′ + + R″ могут образовать кольцо, а группа — NR′R″ является остатком первичного или вторичного амина с константой диссоциации в воде от 1×10^{-5} до $1 \times \times 10^{-13}$), получают р-цией карбоновой к-ты, общей ф-лы RCOOH, с диэфиром фосфитамида, общей ф-лы R′R″N—$P(OR''')_2$, где R‴ — одинаковые или разные остатки, не содержащие функциональных заместителей. В. У.

10727 П. Способ получения гексаметилендиамина (Procédé pour la production d'hexaméthylènediamine) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1040306, 14.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8905 (нем.)]

Способ состоит в гидрировании адипинонитрила посредством H_2 в присутствии NH_3 при ~50—80° и давл. 250—300 *ат* с применением катализаторов, состоящих из Ni- и(или) Co-содержащих шпинелей ($M^{II}O \cdot M^{III}{}_2O_3$), напр. из Fe—Co- или Co—Cu—Zn-шпинелей. Выход гексаметилендиамина близок к количественному. В качестве катализаторов пригодны также Pd и Fe, одни или в комбинации с обычными добавками. Катализатор первого типа можно получить, напр., пропиткой 900 вес. ч. SiO_2-геля р-ром 582 вес. ч. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 291 вес. ч. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 360 вес. ч. воды, высушиванием при 120°, нагреванием в муфельной печи до 750° и восстановлением 2 часа при 400° в H_2-струе. Катализатор можно хранить под толуолом или адипинонитрилом. Для получения гексаметилендиамина с помощью этого катализатора смесь из 200 вес. ч. адипинонитрила, 200 вес. ч. толуола, 200 вес. ч. NH_3 и 25 вес. ч. катализатора гидрируют при 85° и 300 *ат* до прекращения падения давления (~5 час.). После отгонки из продукта р-ции (освобожденного от катализатора) толуола, при 85°/10 *мм* получают чистый гексаметилендиамин, застывающий в виде белоснежных кристаллов (при 40°); выход 96,5% (теор.). Этим же путем частичным гидрированием адипинонитрила можно получать ω-аминокапронитрил, т. кип. 110°/10 *мм*. Я. К.

10728 П. Способ получения полиаминов. В а г н е р (Verfahren zur Herstellung von Polyaminen. W a g-

ner Hans) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ГФР 875357, 30.04.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1348 (нем.)]

Полиамины получают р-цией ненасыщ. алифатич. альдегидов с H_2, NH_3 и катализатором гидрирования. Из кротонового альдегида, конц. водн. NH_3, H_2 и скелетного Ni при 160—170° и давл. 220—240 *ат* получают 1,3-диаминобутан, т. кип. 142—145°/740 *мм*; пикрат, т. пл. 238°. В. У.

10729 П. Способ получения ненасыщенных алифатических аминов (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten aliphatischen Aminen) [Ruhrchemie A.-G.]. Австр. пат. 175881, 25.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1348 (нем.)]

Ненасыщенные алифатич. амины получают отщепление HCl от хлоргидратов хлорированных в углеродной цепи аминов путем нагревания их при 100—300°. Р-цию проводят в отсутствие или в присутствии катализаторов — активированных отбельных земель, гидросиликатов алюминия, активированного угля или галогенидов металлов. Образовавшиеся алкиленамины после обработки р-ром щелочи выделяют фракционированной перегонкой. Напр., из хлоргидрата хлорированного *н*-гексиламина нагреванием на масляной бане при 180—230° (отщепляющийся HCl удаляют током N_2) получают смесь хлоргидратов гексенил- и гексиламина. Хлоргидрат хлороктиламина дает смесь аминов, содержащую 63% октениламина. Хлоргидрат *н*-бутиламина образует бутениламин. М. К.

10730 П. Способ получения четвертичного аммониевого соединения (Verfahren zur Herstellung einer quaternären Ammoniumverbindung) [Friedrich Steinfels A.-G.]. Швейц. пат. 301409, 16.11.54 [Chimia, 1955, 9, № 2, 48 (нем.)]

Реакцией ди-(оксиэтил)-додецилоксиэтиламина с бромистым бензилом получают четвертичное аммониевое соединение, применяемое при крашении для выравнивания и оживления. В. У.

10731 П. Третичные γ-кетоамины и их производные (Gamma-cétoamines tertiaires et leurs dérivés) [Sharp and Dohme Incorp.]. Франц. пат. 1038633, 30.09.53 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 2, 328 (франц.)]

Указанные амины получают проведением р-ции по Манниху между вторичными аминами (в частности, вторичными аминами, обычно применяемыми в р-ции Манниха), CH_2O и кетонами общей ф-лы CH_3COR, где R-арилметильный радикал, незамещ. или замещ. в α-положении и в ядре. Я. К.

10732 П. Метод гидрирования алифатических динитрилов при невысоких температурах и давлениях (Procedimento per l'idrogenazione di dinitrili alifatici a basse temperature e basse pressioni) [Soc. per. Azioni Clyon]. Швейц. пат. 290891, 17.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 30, 6827 (нем.)]

Для получения гексаметилендиамина динитрил адипиновой к-ты восстанавливают водородом в тетрагидрофуране + NaOH в присутствии скелетного Ni при т-ре не выше 65° и давл. не выше 30 *ат*. В. П.

10733 П. Способ получения нитрилов. Дентон, Бишоп (Verfahren zur Herstellung von Nitrilen. Denton William Irwin, Bishop Richard Bernard) [Socony-Vacuum Oil Co.]. Пат. ГФР 881192, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 190 (нем.)]

Нитрилы, содержащие не меньше 2 атомов С, получают нагреванием олефиновых углеводородов, напр., пропилена с NH_3 в паровой фазе при 455—580° над катализатором из окиси Mo или Wb. Приведены примеры получения ацетонитрила из пропилена, C_2H_4 или бутадиена. В. У.

10734 П. Способ получения динитрила адипиновой кислоты. Грубеш, Шлихтинг (Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril. Hrubesch Adolf, Schlichting Otto) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 881340, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 191 (нем.)]

Динитрил адипиновой к-ты (I) получают нагреванием 1,4-дихлорбутана с NaCN при 150—250° (целесообразнее при 180—200°); р-цию проводят в присутствии I как разбавителя и в отсутствие влаги, напр. с применением в-в, связывающих воду. В. У.

10735 П. Очистка акрилонитрила путем перегонки. Мак-Фарлан (Purification of acrylonitrile by distillation. MacFarlane Alistair C.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2672434, 16.03.54

Способ очистки технич. акрилонитрила (I), содержащего CH_3CHO, HCN, лактонитрил и примеси с т-рой кипения выше, чем у I, отличается тем, что I подают в среднюю часть ректификационной колонны, удаляют высококипящие примеси (включая неразложившийся лактонитрил) в низу колонны, отбирают боковой поток жидкого I в верхней части ректификационной колонны и вводят его в отпарную колонну. В последней от жидкости отгоняют CH_3CHO и HCN, а очищ. I отбирают через разгрузочное отверстие в днище колонны. М. К.

10736 П. Способ очистки акрилонитрила перегонкой. Шоптo (Acrylonitrile purification process by distillation. Shoptaw Glen H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2672435, 16.03.54

Способ очистки технич. акрилонитрила (I), содержащего CH_3CHO, HCN и лактонитрил, отличается тем, что I подают в среднюю часть ректификационной колонны (РК), отбирают в нижней части РК высококипящие примеси, в том числе неразложившийся лактонитрил; I, HCN и CH_3CHO отбирают в верхней части колонны, конденсируют и вводят конденсат в среднюю часть 2-й РК. Пары HCN и CH_3CHO выводят через верх 2-й РК, конденсируют и возвращают в виде флегмы в верхнюю часть этой же колонны. Жидкий I отбирают в верхней части 2-й РК и направляют на орошение в 1-ю РК. Очищ. I отбирают в нижней части 2-й РК. М. К.

10737 П. Способ получения ненасыщенных нитрилов. Армстронг (Preparation of unsaturated nitriles. Armstrong G. P.) [Distillers Co. Ltd]. Англ. пат. 703398. 703399, 3.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 7, ii85 — ii86 (англ.)]

Ненасыщенные органич. нитрилы, напр. $CH_2=CHCN$ (I) или $CH_2=C(CH_3)CN$, легко получают пиролизом в-в, общей ф-лы $RO—CR^1R^2—CHR^3R^4$ (R — алкил; R^1, R^2 и R^3 — H, алкил, арил, аралкил, или циклоалкил; R^4 в случае (а) — $CONH_2$, в случае (б) — CN) при 250—550° (350—400°) в паровой фазе в присутствии инертного газа (CO_2, N_2), летучей к-ты (для поддержания pH не выше 7), напр. CH_3COOH, и катализатора: (а) активированной земли (АЗ) или боксита, (б) АЗ, Al_2O_3 или Fe — Zn — Ca-окисей. I получают в случае (а) с выходом 40% пропусканием разб. (3:1) смеси $(CH_3O)—CH_2CH_2—CONH_2$ над фуллеровой землей при длительности взаимодействия 15 сек., а затем перегоняют. В. У.

10738 П. Изомеризация 1,4-дициано-2-бутена в 1,4-дициано-1-бутен. Лангкаммерер (Isomerization of 1,4-dicyano-2-butene to 1,4-dicyano-1-butene. Langkammerer Carl M.) (E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 499330, 19.01.54

Для изомеризации 1,4-дициано-2-бутена в 1,4-дициано-1-бутен исходный продукт нагревают в жидкой фазе при 75—150° с 0,08—2 вес.% алкиламина (триэтиламина или морфолина), имеющего не более 18 атомов С и щелочность (—lg K), равную 6—12 при 20—25°. Ю. В.

10739 П. Способ получения тиофосгена. Штребель, Титце (Verfahren zur Herstellung von Thiokohlensäuredichlorid. Stroebel Richard, Tietze Ernst) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 888387, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 38, 8671 (нем.)]

Продукт хлорирования CS_2 энергично перемешивают с водой при 30—60° до образования эмульсии и затем полученный р-р $CSCl_2$ в CCl_4 отделяют от водн. фазы. М. К.

10740 П. Способ получения галоидангидридов органических дисульфокислот. Шлак, Вернигер (Verfahren zur Herstellung von organischen Disulfohalogeniden. Schlack Paul, Werniger Wilhelm) [Bobingen A.-G. für Textil-Faser]. Пат. ГФР 885847, 10.08.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 3, 686 (нем.)]

Способ получения галоидангидридов дисульфокислот отличается тем, что линейно-полимерные соединения, содержащие ди- и (или) полисульфидные или меркаптальные группы, обрабатывают галоидом в присутствии воды, спирта (напр., гликоля), а также O_2, O_2-содержащих газов и переносчиков кислорода, в среде индиферентного р-рителя по схеме: $—S—R—S— + 5Cl_2 + 4R'OH \rightarrow ClO_2S — R — SO_2Cl + HCl + 4R'Cl$; $—S—R—S—C(R'')(R''')— + 6Cl_2 + 5R'OH \rightarrow ClO_2S—R—SO_2Cl + R''—CO—R''' + 5HCl + 5R'Cl$. Напр., полигексаметилендисульфид (из 1,6-дихлоргексана и Na_2S) в р-ре CCl_4 при обработке Cl_2 в присутствии CH_3OH и 30° дает гексан-1,6-дисульфохлорид, т. пл. 183—183,5°, выход 94%. Аналогично получены: пропилен-1,3-дисульфохлорид из поли-1,3-пропилендисульфида (1,3-дибромпропана $+ Na_2S + Cl_2$); диэтиловый эфир β, β'-дисульфохлорид (из β, β'-дихлордиэтилового эфира $+ Na_2S + Cl_2$); *n*-ксилилен-ω, ω'-дисульфохлорид, т. разл. ~130° (из ω, ω'-дихлор-*n*-ксилола $+ Na_2S + Cl_2$), а также гексаметилен-ω, ω'-дисульфобромид, т. пл. 104°. Полученные в-ва применяются как промежуточные продукты для синтеза лекарственных средств, полиамидных смол и др. М. К.

10741 П. Способ получения метилолксантогенатов (Verfahren zur Darstellung von Methylolxanthogenaten) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ГФР 881510, 29.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12170 (англ.)]

Метилолксантогенаты с конечной группой CH_2OCS_2X (X — Na или K) получают действием CS_2 в щел. среде на метилольные соединения, образующиеся при обработке CH_2O водой, спиртами, фенолами или мочевиной. Продукты применяются в качестве добавок к вискозным или белковым р-рам или для последующей обработки высокомолекулярных продуктов полимеризации, содержащих свободные реакционноспособные OH, NH_2 и т. п. группы. Так, к 40%-ному (по объему) водн. CH_2O добавляют при ~20° ~2,5 моля NaOH (в виде 20%-ного водн. р-ра), потом 2 моля CS_2 и смесь перемешивают или взбалтывают несколько минут до образования прозрачного желто-коричневого р-ра ксантогената, стойкого в течение нескольких часов при нормальной т-ре. Коричневые р-ры ксантогенатов с подобными же свойствами получены из 2,6-диметилол-*n*-крезола, CS_2 и NaOH и из мочевины, CH_2O, CS_2 и NaOH. Я. К.

10742 П. Способ получения S-алкилцианпсевдотиомочевин. Кайзер, Черч (Method of preparing S-alkyl cyanopseudothioureas. Kaiser Donald W., Church Dagfrid Holm-Hansen) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2697727, 21.12.54

Реакцией S-алкилпсевдотиомочевины с ClCN в жидкой реакционной среде при 0—20° получают S-алкилцианпсевдотиомочевину и выделяют ее из реакционной смеси. В. У.

10743 П. Способ получения аминомеркапталей. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Aminomercaptalen. Schlack Paul). Пат. ГДР 5514, 2.07.53

Аминомеркаптали (I) получают действием карбонильных соединений или их реакционноспособных производных на соли алифатич. первичных или вторичных аминомеркаптанов (II), на соли II с двумя и более SH-группами или на соли первичных ацильных производных II в кислой среде, II с 4 и более атомами C между атомами N и S образуют незначительные кол-ва циклич. продуктов. Двухатомные II дают растворимые в воде преимущественно линейные смолообразные, а трех и более атомные — нерастворимые в воде сетчатые полимеркаптали. I, содержащие 2 и более атомов C между атомами N и S, с двумя первичными NH_2-группами служат исходным сырьем в производстве полиамидов. Смесь р-ра аминоэтантиолхлоргидрата (1 моль) в воде, HCl (к-та, 0,02 моля) и формалина (0,5 моля + 5%) оставляют стоять при ~20° до исчезновения р-ции на меркаптан. Упариванием р-ра в вакууме получают с хорошим выходом в виде бесцветных кристаллов метилен-*бис*-(β-аминоэтилсульфид)-хлоргидрат, т. пл. 180°. Циклогексил-*бис*-β-пропилмеркаптанхлоргидрат образует в указанных условиях вязкое растворимое в большом кол-ве воды масло, при дополнительной конденсации которого нагреванием до 100° получают смолу. С. С.

10744 П. Способ получения четвертичных фосфониевых соединений (Verfahren zur Herstellung einer quaternären Phosphoniumverbindung) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 298790, 2.08.54 [Chimia, 1955, 9, № 2, 47 (нем.)]

Оксиэтил-2,4-дихлорфениловый эфир р-цией с CH_2O и HCl превращают в 2,4-дихлорфеноксиэтилхлорметиловый эфир и взаимодействием последнего с трифенилфосфином получают хлористый 2,4-дихлорфеноксиэтиленоксиметилтрифенилфосфоний. В. У.

10745 П. Способ получения метилдисилоксандиолов. Лукас, Мартин (Procédé de préparation de méthyl disiloxanediols. Lucas Glennard R., Martin Robert W.) [Cie Française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1041648, 26.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 1, 215—216 (нем.)]

Дигалоидсиланы общей ф-лы CH_3RSiX_2 (R — одновалентный углеводородный остаток, напр. винил, аллил, метил, этил, октил, фенил, нафтил, ксилил, бензил, циклопентил, циклогексенил; X — Cl, Br или F) гидролизуют от —5 до +15° в присутствии основных в-в, нейтрализующих образующуюся при р-ции к-ту, и получают метилдисилоксандиолы. В 1000 ч. смеси равных кол-в льда с водой и нескольких капель бромтимолового синего медленно при сильном размешивании одновременно приливают 179 ч. диметилдихлорсилана и NH_4OH таким образом, чтобы окраска индикатора оставалась бледносиней. Отделяют 14 *г* образовавшегося нерастворимого масла и прозрачный р-р экстрагируют последовательно теплым гексаном, эфиром и CH_3OH и получают 50 *г* кристаллич. тетраметилдисилоксандиола-1,3 (I), т. пл. ~67°, и 27 *г* смеси, состоящей в основном также из I. Применяют I для получения метилполисилоксанэластомеров, а также других в-в и смол. В. У.

10746 П. Способ получения триалкилалюминия. Циглер, Нагель (Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrialkylen. Ziegler Karl, Nagel Konrad) [Karl Ziegler]. Пат. ГФР 911731, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 34, 7745 (нем.)]

Al-Триалкилы получают р-цией галоидалкилов в неразб. форме или в присутствии инертного р-рителя (гексан) на Al-Mg-сплавы, содержащие 57—65% Mg и 43—35% Al, при 30—170°. $Al(C_2H_5)_3$ получают с при-

менением C_2H_5Br или C_2H_5Cl, $Al(C_4H_9)_3—C_4H_9J$; $Al(CH_3)_3—CH_3Br$. В. У.

10747 П. **Производство алкоголятов алюминия и полученные по этому способу алкоголяты** (Fabrication d'alcoolates d'aluminium et alcoolates obtenus par ce procédé) [Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine]. Франц. пат. 1063073, 11.05.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 4, 713 (франц.)]

Проводят р-цию между $AlCl_3$ и спиртом (с числом атомов C>7) в присутствии NH_3 по ур-нию: $AlCl_3 + ROH + 3NH_3 = 3NH_4Cl + Al(OR)_3$. Я. К.

10748 П. **Способ выделения γ-гексахлорциклогексана из смеси изомеров** (Verfahren zur Gewinnung von γ-Hexachlorcyclohexan aus einem Isomerengemisch) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Швейц. пат. 300284, 1.10.54 [Chimia, 1955, 9, № 2, 47 (нем.)]

γ- и α-Гексахлорциклогексаны отгоняют из смеси изомеров при помощи вспомогательной жидкости, после чего из отгона отделяют α-изомер, выпадающий в кристаллич. состоянии. В. У.

10749 П. **Способ непрерывного получения гексахлорциклогексана со слабым запахом. Бремер** (Verfahren zur Kontinuierlichen Herstellung von geruchsarmen Hexachlorcyclohexan. Bremer Hans). Пат. ГФР 899654, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 39, 8886 (нем.)]

Соответствующую смесь Cl_2 и C_6H_6 распыляют при помощи надлежащей форсунки в воду при т-ре 30—35°, предпочтительно при облучении. Последнее осуществляют при помощи охлаждаемой погружной горелки ртутной лампы. Я. К.

10750 П. **Способ получения гомогенных оксигидроароматических соединений каталитическим гидрированием алкилфенолов** (Procédé pour la production de composés oxyhydroaromatiques homogènes par hydrogénation catalytique de phénols alcoylés) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1040471, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 39, 8906 (нем.)]

Гидрирование проводят при 180—220° и 150—250 *am* в присутствии обычных катализаторов. Для подавления образования нежелательных изомерных оксисоединений алкилфенолы смешивают с этими соединениями или другими в-вами, которые при гидрировании превращаются в оксисоединения. Эти добавки берут в кол-ве, соответствующем кол-ву образующихся оксисоединений при гидрировании. Так, 240 ч. тимола смешивают с 360 ч. смеси ментола, нео-, изо- и неоизоментола (т. кип. 125—130°) и гидрируют при 190—200° и 200 *am* (давление H_2) в присутствии Cu — Cr-окисного катализатора до прекращения падения давления. Освобожденный от катализатора продукт р-ции фракционируют и получают 220 ч. чистого ментола, т. пл. 26—30°. Полученные обратно почти с колич. выходом изомерные оксисоединения используют в следующих операциях гидрирования. Я. К.

10751 П. **Способ получения продуктов конденсации** (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten) [Farbenwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Швейц. пат. 295065, 16.02.54 [Chimie, 1954, 8, № 4, 102 (франц.)]

Способ получения продуктов р-ции терпенов с фенолами отличается тем, что конденсацию между ними проводят с применением в качестве катализаторов BF_3 или его комплексных соединений. Я. К.

10752 П. **Производство ароматических углеводородов. Тейлор, Джонс, Нобл** (Production of aromatic hydrocarbons. Taylor A. W. C., Jones D. G., Noble M. L.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 702332, 13.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 7, 86 (англ.)]

Ацетон конденсируют с C_2H_2 в присутствии KOR (R — H или алкил), затем дегидратируют полученный диол в жидкой фазе в присутствии 60%-ной водн. H_3PO_4 или 10—40%-ной водн. H_2SO_4, или в паровой фазе в присутствии катализатора (кремнезема, Al_2O_3, $Al_2O_3—SiO_2$-геля, ThO_2, основного Al-фосфата, синей окиси W или H_3PO_4 на инертном носителе) и получают 2,5-диметилгекса-1,5-диен-3-ин (I). Процесс проводят, непрерывно пропуская I при 300—600° (лучше в присутствии разбавляющего газа) над катализатором изомеризации [$Al_2O_3—SiO_2$, активированной глиной, $Cr_2O_3—Al_2O_3$ или Al_2O_3 (также в смеси с окислами Be, Zr и (или) Ti) с последующей обработкой фторирующими средствами] и получают продукт, содержащий *n*-ксилол. 250 *г* 2,5-диметилгекс-3-ин-1-ен-5-ола (II) перегоняют в присутствии 2500 *мл* 60%-ной водн. H_3PO_4 в токе CO_2, полученный масляный слой конденсата подвергают фракционной перегонке и выделяют 127 *г* I; 22,7 *г* II возвращают в цикл; 58,5 *г* I пропускают со скоростью 25 *мл/час* и H_2 со скоростью 5 *л/час* над 50 *мл* катализатора, содержащего 13% Cr-окси, 85% Al_2O_3 и 2% MgO, при 450° и получают 37,9 *г* жидкости, содержащей 14,1 *г* непрореагировавшего I, 5,2 *г* *n*-ксилола, 0,3 *г* *м*-ксилола и 16,0 *г* остатка. В. У.

10753 П. **Способ получения дифенила. Сондерс, Слокомб** (Method of producing biphenyl. Saunders James H., Slocombe Robert J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2702307, 15.02.55

Для получения дифенила или его гомологов ароматич. углеводород с одним бензольным ядром пропускают через трубчатый реактор со скоростью, соответствующей Re = 600—100000, и в течение определенного времени при постоянной т-ре в пределах 773°K и 1073°K, в результате чего конверсия углеводорода в дифенил или его гомологи составляет ~0,9—30%. Время пребывания углеводорода в реакторе определяют по ф-ле $k = x/a(a-x)t = Ae^{-E/RK}$, где k — константа скорости р-ции, t — время пребывания углеводорода в реакторе в пределах 0,56—100 сек., a — мол. кол-во начальной фракции углеводорода, x — мол. кол-во фракции углеводорода, разлагающееся за время t, $A = 4 \times 10^8$ и $1,1 \times 10^9$ при величине E 45738 *кал/моль* на 1°K и 49006 *кал/моль* на 1°K соответственно, E — основание l_n, R — газовая константа, равная 1,986, а K — абс. т-ра. Приведена схема реактора. Я. К.

10754 П. **Предварительная обработка кумола при окислении. Джорис** (Pretreatment of cumene by oxidation. Joris George G.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 508505, 28.12.54

Способ ускорения окисления кумола (I) до образования в качестве основного продукта р-ции его гидроперекиси (II) заключается в тесном смешении I в жидкой фазе с O_2 при 100—130° до образования II в кол-ве не больше 5% от веса реакционной смеси. Затем обрабатывают I сильным основанием и после отделения последнего продолжают обработку I при т-ре выше 110° O_2 до увеличения конц-ии II не меньше 11%. Указаны варианты с применением воздуха вместо O_2 в стадии предварительного окисления I и водн. р-ра NaOH в качестве основания. В. У.

10755 П. **Способ получения гидроперекисей** (Procédé de préparation d'hydroperoxides) [Des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1070051, 16.07.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 26, 1216 (франц.)]

Способ получения гидроперекисей алкилароматич. углеводородов, содержащих не менее 2 атомов C в цепи, или циклоалкилароматич. углеводородов отличается тем, что на соответствующие углеводороды действуют O_2 в присутствии CH_2O. Я. К.

10756 П. Способ получения фенолов и карбонильных соединений из ароматических гидроперекисей и получаемые этим способом фенолы и карбонильные соединения (Process for producing phenols and carbonyl compounds from aromatic hydroperoxides and the resulting phenols and carbonyl compounds) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 708602, 5.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, ii 493 (англ.)]

Фенолы и кетоны получают из гидроперекисей, общей ф-лы RCR′R′′OOH (I), где R — арил, при желании, замещ. алкилами или алкоксигруппами, R′—H или алкил, а R′′ — алкил, разлагая I нагреванием при 80—100° в присутствии $CuSO_4$ и(или) $CaSO_4$. Так, добавление 23,8 *г* кумолгидроперекиси в течение 3 час. к 2 *г* $CuSO_4$ при ~95° дает ацетон, выход 65,1% (теор.) и C_6H_5OH, выход 65% (теор.). Я. К.

10757 П. Изопропиларильные соединения, хлорированные в изопропильном радикале, и способ их получения. Гейгер, Устери, Гренахер (Isopropyl-aryl compounds chlorinated in the isopropyl radical and process of making same. Geiger Max, Usteri Eduard, Graenacher Charles) [Ciba Ltd]. Пат. США 2693494, 2.11.54

Смесь соединений общей ф-лы $CHCl_2CZ_2CHCl_2$ и $CH_2ClCZ_2CCl_3$, где один или оба Z представляют фенил, нафтил или их алкил-, алкокси- или галоидпроизводные (в первом случае второй Z — атом Cl), получают конденсацией при т-ре от —15° до +5° C_6H_6, $C_{10}H_8$ или их алкил-, алкокси- или галоидпроизводных, содержащих не менее одного H при ядре, со смесью симметричного и асимметричного тетрахлорацетона в присутствии ~1/3—1 моля $AlCl_3$ на 1 моль указанной смеси. Я. К.

10758 П. Способ получения хлорфенолов. Бальтес (Verfahren zur Herstellung von Chlorphenolen. Baltes Max) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 909810, 26.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 41, 9392 (нем.)]

Хлорфенолы получают нагреванием полихлорбензолов с NaOH; в качестве р-рителя применяют смесь этиленгликоля и циклогексанола. Из 1,2,4,5-тетрахлорбензола получают 2,4,5-трихлорфенол, т. пл. 64—65°; аналогично получают 2,3-хлорфенол с примесью 2,6-дихлорфенола, а также пентахлорфенол. В. У.

10759 П. Способ производства пентахлорфенола (Procédé de fabrication de pentachlorophénol) [«Pechiney» Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques]. Франц. пат. 1049023, 28.12.53 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 969 (франц.)]

Гексахлорбензол нагревают предпочтительно при 180—240° с водн. NaOH, содержащим смачивающее в-во. Выделяющийся по охлаждении пентахлорфенолят Na отфильтровывают или отцентрифуговывают и переводят в р-ре в чистый пентахлорфенол подкислением до pH 2. Я. К.

10760 П. Способ получения ароматических метилольных соединений. Гюндель (Verfahren zur Herstellung aromatischer Methylolverbindungen. Gündel Wolfgang) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ГФР 889145, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1349 (нем.)]

Ароматические метилольные соединения получают р-цией ароматич. хлорметильных соединений с водн. щелочами в присутствии гидротропных в-в. В качестве таких в-в преимущественно применяют щел. соли низкомолекулярных алифатич. карбоновых к-т, получаемых при окислении парафинов. В. У.

10761 П. Способ получения бензокситиокарбонилгидразона бензальдегида (Verfahren zur Herstellung von Benzaldehyd-Benzyloxythiocarbonylhydrazon) [Aktiebolaget Pharmacia]. Швейц. пат. 291679, 1.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3522 (нем.)]

Конденсацией бензальдегида с бензилокситиокарбонилгидразином получают гидразон ф-лы $C_6H_5CH_2$—O—CS—NH—N = CHC_6H_5, т. пл. 124°. М. К.

10762 П. Ацетали тетрагидробензальдегида. Холл, Стенли (Tetrahydrobenzaldehyde acetals. Hall R. H., Stanley H. M.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 697905, 30.09.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1789—1790 (англ.)]

Патентуется способ получения ацеталей Δ^3-тетрагидробензальдегида из Δ^3-тетрагидробензальдегида (I) и одноатомного спирта в присутствии сильной минер. к-ты. Напр. охлажд. во льду р-р 4,6 ч. сухого HCl-газа в 400 ч. абс. C_2H_5OH медленно при перемешивании прибавляют к 55 ч. I в 60 ч. абс. C_2H_5OH (при 0°), смесь оставляют на несколько часов при ~20°, нейтрализуют избытком порошкообразной Na_2CO_3, отфильтровывают и фракционированно перегоняют; выход диэтилацеталя I 71 ч., т. кип. 97°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4486. Аналогично получен диметилацеталь т. кип. 78—79°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4540. Патентуемые ацетали являются ценными полупродуктами, а также применяются как пенообразующие средства дия флотации минералов. М. К.

10763 П. Восстановление хинонов. Вон (Reduction of quinone compounds. Von Isaiah) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2660580, 24.11.53

Для восстановления хинона его обрабатывают в органич. р-рителе H_2S и металлом Ni, Cu или Ag, добавленным в кол-ве, достаточном для р-ции. Полученный гидрохинон, без выделения, может быть подвергнут взаимодействию с продуктом присоединения SO_3 к третичному амину с превращением в полуэфир серной кислоты. Л. М.

10764 П. Способ получения терефталевой кислоты (Production of terephthalic acid) [Du Pont de Nemours et Co., E. I.]. Англ. пат. 698734, 21.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 36, 8221 (нем.)]

Нагревают 6,5 *г* *п*-толуиловой к-ты (I) с 112 *г* 25%-ной HNO_3 при 185° или 30 *г* I с 1000 *г* 3%-ной HNO_3 при 230—240° и получают при равном времени р-ции 87,6% и соответственно 92% терефталевой к-ты (II). Из метилового эфира I и 30%-ной HNO_3 при 185° получают II, выход 90,5%; аналогично получают II из α-нитро-*п*-ксилола, *п*-толилальдегиддиацетата или *п*-хлорметилтолуола. В. У.

10765 П. Способ получения 2-(2′-метил-5-хлорфенилтио)-4-хлорбензойной кислоты (Procédé de préparation de l'acide 2-(2′-méthyl-5-chlorophénylthio)-4-chlorobenzoïque) [Sterling Drug, Inc.]. Швейц. пат. 300941, 1.11.54 [Chimia, 1954, 8, № 12, 292 (нем.)]

2-(2′-метил-5′-галоидфенилтио)-бензойные к-ты, замещ. в положении 4 на галоид, алкил или алкоксил, получают нагреванием соли соответствующей замещ. 2-галоидбензойной к-ты с 2-метил-5-галоидтиофенолятом в присутствии Cu-катализатора. В. У.

10766 П. Получение новых вторичных аминов. Найт (Preparation of new *sec*-amines. Knight Arthur H.) [Imperial Chem. Industries, Ltd]. Англ. пат. 706426, 31.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, 11379 (англ.)]

Взаимодействием *м*-или *п*-$NH_2C_6H_4NO_2$ (или его алкил-, галоидо- или алкоксипроизводного) с феноксипроизводными типа $R(CH_2)_nX$ ($R-OC_6H_5$, преимущественно замещенный галоидом, алкилом с 1—6 атомами C или циклич. алкилом; X — галоид, $n = 2-3$) в водн. среде в присутствии связывающего к-ту реагента и (иногда) инертного смешивающегося с водой органич. р-рителя получают вторичные амины, используемые в качестве промежуточных продуктов в произ-ве красителей. Так, смесь *п*-$NH_2C_6H_4NO_2$ (112,8 ч.), осажден-

ного $CaCO_3$ (50,5 ч.), воды (80 ч.) и $C_6H_5O(CH_2)_2Br$ (167,5 ч.) нагревают при перемешивании в течение 90—96 час. при 155—160° и затем выливают в воду (1000 ч.). Летучие в-ва отгоняют с паром, остаток нагревают до 90° с 36%-ной HCl (60 ч.), затем охлаждают и получают N-(2-феноксиэтил)-*n*-нитранилин, т. пл. 112—113°. Таким же образом были получены другие соединения: N-[2-(*n'*-толилоксиэтил)], т. пл. 88°, N-[2-(2', 4'-дихлорфенокси)-этил], т. пл. 112—113,5° и N-[2-(*n'*-*трет*-амилфеноксиэтил]-*м*-нитроанилин, т. пл. 54—57°; N-[2-(*n'*-хлорфеноксиэтил)]-, т. пл. 149°, N-[2-(*n'*-циклогексилфеноксиэтил)]-, т. пл. 114—116°, N-[2-(3',4'-диметилфеноксиэтил]-, т. пл. 108—110°, N-[2-(*n'*-толилоксиэтил)]-, т. пл. 114—116° и N-[2-(*n'*-*трет*-бутилфеноксиэтил)]-*n*-нитроанилин, т. пл. 166—167°; N-[2-(2'-хлорфеноксиэтил)]-, т. пл. 107°, N-[2-(2'-толилоксиэтил)]-, т. пл. 76°, N-[2-(*n'*-хлорфеноксиэтил)]-, т. пл. 119—120° и N-[2-(2', 4'-дихлорфеноксиэтил)]-*n*-нитро-*о*-толуидин, т. пл. 112—112,5°; N-[2-(*n'*-хлорфеноксиэтил)]-*n*-нитро, т. пл. 110° и N-(2-феноксиэтил)-*м*-нитроанизидин, т. пл. 134—136°, а также N-(2-феноксиэтил)-5-нитро-2-толуидин, т. пл. 120—121°. В. П.

10767 П. Способ получения симметричного триаминобензола и его солей. Кругер (Preparation of symmetrical triaminobenzene compounds. Krueger John) [Ringwood Chemical Corp.]. Канад. пат. 508597, 28.12.54

Смесь *симм*-тринитробензола, Fe и конц. HCl нагревают при 50—80°, затем при т-ре не выше 95° отфильтровывают шлам и промывают водой, соединяют фильтрат и промывные воды, после чего выделяют 1,3,5-триаминобензол (I) в форме хлоргидрата. Описано получение основания I путем обработки хлоргидрата р-ром сильной щелочи, отфильтровывания I, растворения и выделения из р-рителя основания I. В качестве новых соединений описаны кристаллич. дихлоргидрат I и основание I + 1 H_2O. В. У.

10768 П. Способ получения гидразобензола. Энгельберц, Фриш (Verfahren zur Herstellung von Hydrazobenzol. Engelbertz Paul, Frisch Peter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 900455, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 31, 7057—7058 (нем.)]

Проводят восстановление нитробензола Fe и р-ром щелочи необходимой конц-ии, достигаемой прибавлением во время р-ции твердого NaOH или р-ра NaOH или концентрированием р-ра NaOH путем отгонки воды. В. У.

10769 П. Способ получения ароматических нитрилов. Колдуэлл, Чапман (Verfahren zur Herstellung von aromatischen Nitrilen. Caldwell Hamilton Peter, Jr, Chapman Harold Diehl) [Socony-Vacuum Oil Co.]. Пат. ГФР 881342, 29.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 1, 195 (нем.)]

Ароматические нитрилы получают пропусканием смеси замещ. ароматич. C_{7-11} -углеводородов с NH_3 в газовой фазе при 455—675° (главным образом при 495—580°) над катализатором из окиси Mo или Wo. Упомянуты примеры получения бензонитрила из толуола, толунитрила из ксилола и ксилонитрила из $C_6H_3(CH_3)_3$. В. У.

10770 П. Способ получения основных производных фталонитрила (Procédé préparation de dérivés basiques du phtalonitrile) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1070912, 19.08.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1219 (франц.)]

На фталонитрил или его производное со смежными заместителями в ядре действуют (желательно в суспензии или органич. р-рителе) галоидоводородной к-той, и продукт присоединения переводят в соль основного азотистого соединения обработкой аммиаком или выделяющим NH_3 агентом. Основное производное (бесцветное или слегка желтоватое) выделяют обработкой полученной соли сильной щелочью. Я. К.

10771 П. Сульфирование ароматических углеводородов. Гилберт, Джолито (Aromatic hydrocarbon sulfonation. Gilbert Everett E., Giolito Silvio L.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2704295, 15.03.55

Для уменьшения образования сульфонов при сульфировании C_6H_6, C_6H_5Cl, толуола или ксилолов действием SO_3 р-цию проводят в жидкой фазе в присутствии небольшого кол-ва, но не меньше 2% от веса углеводорода, насыщ. C_{2-8} алифатич. к-т, их надкислот, ангидридов и продуктов р-ции их с SO_3, в качестве ингибитора. В. У.

10772 П. Производство сульфоновых кислот. Джонсон, Вулф (Manufacture of sulfonic acids. Johnson Carl E., Wolff William F.), [Standard Oil Co.]. Пат. США 2697722, 21.12.54

Газ, содержащий свободный O_2, вводят в абсорбционную зону, где газ абсорбируется каталитически действующей ~10—70%-ной HNO_3, которую после абсорбции газа вводят в реакционную зону, куда вводят также органич. сернистое соединение (из расчета ~1 моля на 1 моль O_2) общей ф-лы RS_nR', где R и R'—углеводородные радикалы, а *n* — целое число не выше 6. Подачу компонентов р-ции проводят при т-ре между 10 и 130° со скоростью, при которой окисление сернистого соединения в сульфоновую к-ту протекает мгновенно так, что мол. отношение $HNO_3 : RS_nR'$ в реакционной смеси остается не ниже 1. Я. К.

10773 П. Способ непрерывного сульфирования жирноароматических соединений. Шмиц, Коллинг, Штиблинг (Verfahren zur kontinuierlichen Sulfonierung von Alkylaromaten. Schmitz Aloys, Kolling Helmut, Stiebling Ewald) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ГФР 899801, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10373 (нем.)]

Непрерывное сульфирование серной к-той или другими сульфирующими агентами проводят таким образом, что сначала в значительной степени проводят процесс не в противотоке и заканчивают его в противотоке, в вертикально стоящем сосуде, содержащем внизу сульфируемую смесь, а в верхней части сульфирующее средство. В качестве реакционного сосуда служит емкость с мешалкой или трубчатый реактор с насадкой. Сульфированный в таких условиях моноалкилбензол (получаемый из монохлорида углеводорода с 12 атомами C и бензола) имеет слабую окраску и может применяться в качестве моющего средства. А. Б.

10774 П. Нейтрализация сульфоновых кислот и эфиров серной кислоты. Хагеман, Коллинг, Якоб (Neutralization of sulfonic acids and sulfuric acid esters. Hagemann August, Kolling Helmut, Jacob Eugen) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. США 2671797, 9.03.54

Способ непрерывной нейтр-ции сульфокислот и эфиров H_2SO_4 состоит в тесном контактировании этих в-в с эквивалентным кол-вом тонкораздробленного сухого карбоната щел. металла и последующем выделении солей сульфированных продуктов. М. К.

10775 П. Способ получения производных иминодикарбоновой кислоты (Verfahren zur Herstellung eines neuen Iminodicarbonsäurederivates) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 288380, 16.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6857 (нем.)]

CH_3—(бензольное кольцо)—$CH_2N(CH_2COOH)_2$, —OH, —$CH_2N(CH_2COOH)_2$

Получение (в виде Na-соли) иминодикарбоновой к-ты

ф-лы (I) нагреванием *n*-крезола с иминодиуксусной к-той и CH_2O в NaOH; легко растворимый в воде желтый порошок, образующий с ионами различных металлов комплексные соединения, применяется для перевода известковых мыл в раствор. Я. К.

10776 П. Производные диарилмышьяковистой кислоты и способ получения их. Такахаси, Уэда (Diarylarsenious acid derivatives and the preparation thereof. Takahashi Kiyoshi, Ueda Takeo) [Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd]. Пат. США 2701812, 8.02.55

Патентуются диарилтиоарсениты общей ф-лы $C_6H_5As(SR')C_6H_{5-n}R_n$ (R — H, галоид, окси-, амино-, карбокси- или нитрогруппа, R′— карбоксиметильный, β-амино-β-карбоксиэтильный, α-карбокси-β-карбоксиэтильный или *о*-карбоксифенильный радикал, а *n* — целое число, в частности 1 или 2), получаемые действием тиола R′SH на соответствующую диариларсиновую к-ту общей ф-лы $C_6H_5AsO\cdot OHC_6H_{5-n}R_n$, где R, R′ и *n* имеют вышеуказанные значения. Я. К.

10777 П. Способ и устройство для окисления нафталиновых углеводородов. Беккер (Verfahren und Vorrichtung zur Oxydation von Naphthalinkohlenwasserstoffen. Bakcer Sam B.) [Standard Oil Co.]. Пат. ГФР 895591, 5.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1374—1375 (нем.)]

Нафталиновые углеводороды вместе с воздухом вводят в нижнюю часть реакционного аппарата в окислительную зону, в которой катализатор находится в легкоподвижном состоянии; катализатор из паров верхней части аппарата вновь возвращают в охлажд. состоянии в реакционную зону, чем достигают регулирования т-ры последней. В. У.

10778 П. Органические соединения и способ получения их. Честер, Рейзингер (Organic compounds and method for the preparation thereof. Chester Allan E., Reisinger Frederick F.) [Poor and Co.]. Канад. пат. 508409, 21.12.54

Патентуются затвердевающие при охлаждении продукты, получаемые в результате кипячения приблизительно эквимолекулярных кол-в α-нафтиламина и альдоновой к-ты (в виде, напр. ~50%-ного водн. р-ра глюконовой к-ты), в частности, продукты, получаемые кипячением α-нафтиламина, содержащего не менее одной первичной или вторичной аминогруппы, с водн. р-ром альдоновой к-ты в кол-ве не менее 1 моля к-ты на каждую аминогруппу указанного производного α-нафтиламина. Я. К.

10779 П. Получение перекиси водорода (через бутилантрахинон). Спрауэр (Production of hydrogen peroxide. Sprauer Jerome W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2673140, 23.03.54

Способ получения H_2O_2 каталитич. гидрированием р-ра 2-*трет*-бутилантрахинона (I) в подходящем р-рителе с последующим окислением полученного р-ра и регенерированием I после выделения H_2O_2 отличается тем, что гидрирование проводят при давлении H_2 в газообразной фазе, не превышающем 0,9 *атм*, причем кол-во поглощенного водорода составляет не более 70% от теоретически требуемого для превращения антрахиноновых соединений в соответствующие антрагидрохиноны. М. К.

10780 П. Способ получения кумаринов (Production of coumarins) [Abbott Lab.]. Англ. пат. 705316, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 251 (англ.)]

4-Оксикумарины получают нагреванием *о*-оксифенил-(низший)-алкилкетонов с эфирами угольной к-ты общей ф-лы $CO(OR)_2$(R — алкил не больше чем с 4 атомами C или аралкил не более чем с 11 атомами C) в присутствии гидрида щел. металла и обработкой продукта р-ции к-той для выделения кумарина. Напр., постепенно прибавляют 0,2 моля *о*-оксиацетофенона и 150 *мл* этилового эфира угольной к-ты (I) к суспензии 0,4 моля NaOH в 100 *мл* I при 120°, удаляют отгонкой образующийся спирт и получают при разложении шлама водой 4-оксикумарин; выход 77%, т. пл. 212—213°. При замене части I, взятого в качестве р-рителя на толуол, выход увеличивается до 90%. В. У.

10781 П. Способ получения динитрила дегидрослизевой кислоты. Мольденхауэр, Ирион, Дёзер (Verfahren zur Herstellung von Dehydroschleimsäuredinitril. Moldenhauer Otto, Irion Wilhelm, Döser Helene) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ГФР, 912334, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1375 (нем.)]

Диамид дегидрослизевой к-ты нагревают тонким слоем в течение непродолжительного времени с водоотщепляющими агентами (напр., с P_2O_5) при т-ре до 300°, предпочтительно при 200°, и отгоняют продукт р-ции непосредственно по ее завершении. В качестве реакционного сосуда рекомендуется сосуд с плоским дном большой поверхности. Динитрил (т. пл. 66°) применим в качестве полупродукта в произ-ве искусств. смол. Я. К.

10782 П. Способ получения ксантен-9-карбоновой кислоты (Verfahren zur Darstellung von Xanthen-9-carbonsäure) [A. Wander A.-G.]. Швейц. пат. 299705, 1.09.54 [Chimia, 1954, **8**, № 12, 292 (нем.)]

Взаимодействием ксантена в органич. р-рителе с арил- или алкил-Na в момент образования и р-цией полученного ксантена-Na с CO_2 получают ксантен-9-карбоновую кислоту. В. У.

10783 П. Способ производства азотсодержащих гетероциклических соединений. Коэн, Хит-Браун, Рис (Nitrogen-containing heterocyclic compounds and process for the manufacturing thereof. Cohen A., Heath-Brown B., Rees A. H.). [Roche Products Ltd]. Англ. пат. 708219, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 10, 504 (англ.)]

1-ацил-5-кето-1,5-дигидробензиндоленины (ацил может быть бензоилом или остатком алифатич. к-ты) получают ацилированием 5-оксибензиндолениное. Окисление 5-оксибензиндолинов $NaIO$, $K_3Fe(CN)_6$ или $K_2S_2O_4$ в щел. р-ре приводит к 5-оксибензиндоленину (т. пл. 228—231°), который превращается в 1-ацетил-5-кето-1,5-дигидробензиндоленин (т. пл. 227°) при действии смеси $(CH_3CO)_2$ и CH_3COONa при 150°, либо смеси $(CH_3CO)_2$ и C_5H_5N при т-ре 20°, либо при действии Al_2O_3 на влажное в-во. 1-бензоил-5-кето-1,5-дигидробензиндоленин имеет т. пл. 195—196,5°. Л. Г.

10784 П. Получение третичных алкиламинов. Адамсон (Preparation of tertiary amino alkanes. Adamson D. W.) [Wellcome Foundation, Ltd]. Англ. пат. 689289, 25.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 7, 4008 (англ.)]

Для получения *трет*-алкиламинов восстанавливают *трет*-аллиламины водородом в присутствии Pd/C. Напр., 5 *г* хлоргидрата 3-диметиламино-1-(2-пиридил)-1-фенилпропена в 15 *мл* C_2H_5OH встряхивают в атмосфере H_2 с 2 *г* Pd/C до прекращения поглощения H_2, экстрагируют, упаривают, перегоняют и получают 3-диметиламино-1-(2-пиридил)-1-фенилпропан, т. кип. 104—106°/0,05 *мм*. Аналогично, из соответствующих пропенов синтезируют 3-диметиламино-1-(*n*-хлорфенил)-1-(2-пиридил)-пропан, т. кип. 120—121°/0,01 *мм* и 3-диметиламино-1-(*n*-хлорфенил)-1-(3-пирролидил)-пропан, т. кип. 155—160°/0,01 *мм*. М. К.

10785 П. Способ получения лактона 3-оксипиперидин-2-уксусной кислоты. Бейкер, Мак-Эвой (3-hydroxy-piperidine-2-acetic acid lactones and methods for their preparation. Baker Bernard R., McEvoy Francis J.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2701798, 8.02.55

Лактон *цис*-3-оксипиперидин-2-уксусной к-ты и соли его с к-тами получают р-цией соли нормальной формы лактона 3-амино-4-окси-7 галоидгептановой к-ты с низшим триалкиламином, N-этилморфолином, N-метилпиперидином или N-метилпирролидином. В. У.

10786 П. Новые производные хинолина и способы их получения (Nouveaux dérivés de la quinoléine et leurs procédés de préparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Франц. пат. 1069060, 05.07.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1221 (франц.)]

Соответствующую четвертичную аммониевую соль 2-метил-4,6-диаминохинолина, аминогруппы которого присутствуют в виде солей с водородной к-той, нагревают с обратным холодильником с 2,4-дихлор-6-амино-1,3,5-триазином в органич. р-рителе, содержащем необходимое кол-во воды для растворения исходной четвертичной аммониевой соли. Я. К.

10787 П. Изохинолиновое основание. Сугасава (Isoquinoline base. Sugasawa Shigehiko) [Tanabe Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 3824, 10.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 15, 8828 (англ.)]

Нагревают 20 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH(OCH_3)CH(NH_2)CH_3$ и 17 *г* бензойной к-ты в 200 *мл* $C_6H_5CH_3$ и для удаления влаги отгоняют 25 *мл* $C_6H_5CH_3$; реакционную смесь кипятят $1^1/_2$ часа со 100 *мл* $POCl_3$, затем $C_6H_5CH_3$ и избыток $POCl_3$ отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 5%-ной HCl, фильтруют, подщелачивают NH_4OH, масло (верхний слой) экстрагируют C_6H_6 и после удаления последнего получают 12 *г* 1-фенил-3-метил-6,7-метилендиоксиизохинолина. С. С.

10788 П. Способ получения 1-бензил-2-алкил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолинов и их солей (Process for the manufacture of 1-benzyl-2-alkyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-isoquinolines and salts thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 702800, 20.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 7, ii102 (англ.)]

1-Бензил-2-алкил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолины получают р-цией $C_6H_5CH_2COCl$ или $C_6H_5CH_2COBr$ или их производных, содержащих заместители OH, OCH_3 или $OCH_2C_6H_5$ в одном или обоих 3- или 4-положениях бензольного кольца, с 1-алкиламино-2-циклогекс-1′-енилэтаном и затем циклизацией полученного амида при нагревании с дегидратирующими средствами до соответствующего 1-бензилиден-2-алкил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолина, который подвергают каталитич. восстановлению. Р-цией 2-циклогекс-1′-енилэтиламина с метилформиатом получают 1-формамидо-2-циклогекс-1′-енилэтан (I), т. кип. 164—171°/13 *мм*; восстановлением I $LiAlH_4$ в кипящем эфире получают 1-метиламино-2-циклогекс-1′-енилэтан (II), т. кип. 85—90°/15 *мм* (хлоргидрат, т. пл. 140—142°). Р-ция II с $C_6H_5CH_2COCl$ в абс. C_6H_6 при 20° приводит к фенилацет-N-метил-N-циклогекс-1-енилэтиламиду (III) (перегоняющееся масло); III циклизируют действием $POCl_3$ в C_6H_6 при 95° в соответствующий 1-бензилиден-изохинолин, каталитич. восстановлением которого в CH_3OH в присутствии скелетного Ni получают 1-бензил-2-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолин (хлоргидрат, т. пл. 195—196°). Аналогично получены следующие 1-аралкил-2-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолины (указаны 1-аралкил и т. кип.): *n*-метоксибензил, т. кип. 120°/0,01 *мм* (оксалат, т. пл. 163—164°); 3′,4′-диметоксибензил, т. кип. 135°/0,001 *мм* (оксалат, т. пл. 125—127°); *n*-бензилоксибензил (хлоргидрат, т. пл. 187—188°; оксалат, т. пл. 184—185°); *n*-оксибензил (бромгидрат, т. пл. 243—246°) и 3′-окси-4′-метоксибензил-2-метил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолины (оксалат, т. пл. 131°). В. У.

10789 П. Получение производных пиримидина (Fabrication de dérivés de la pyrimidine) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1062518, 23.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 479 (франц.)]

Каталитическое гидрирование в нейтр. или щел. среде соединений, общей ф-лы NHCOC(R′R″)CON=COR‴, где R′— монокарбоциклич. радикал, R″— алкил($C_{(1)}$—$C_{(3)}$), а R‴—алкил, алкенил или аралкил. Я. К.

10790 П. 2-амино-4-аминозамещенные-6-арилпиримидины и способ их получения. Хитчингс, Расселл (2-amino-4-substituted amino-6-aryl pyrimidines and process of preparing same. Hitchings George H., Russell Peter Byrom) [Burroughs Wellcome and Co. Inc.]. Пат. США 2691655, 12.10.54

Соединения общей ф-лы (I), где R′— алкил, бензил, фенил, R″ — H, алкил, бензил, R‴ — фенил или нафтил, получают конденсацией гуанидина с β-кетоэфиром общей ф-лы R‴COCHR″-COOAl*к*. Полученное 4-оксипроизводное обрабатывают $POCl_3$ и аминируют при помощи NH_2R'. В частности, патентуется 2-амино-4-метиламино-5-пропил-6-фенилпиримидин. О. М.

10791 П. Получение декагидродипирол-(*a*, *d*)-пиразина. Сигел (Preparation of decahydrodipyrrolo-(*a*,*d*)-pyrazine. Segel Edward) [Corn Products Refining Co.]. Пат. США 2673203, 23.03.54

Патентуется декагидродипирол-(*a*, *d*)-пиразин и способ его получения, отличающийся тем, что бутиловый эфир пироглутаминовой к-ты гидрируют в среде инертного р-рителя при 200—275° и 130—204 *атм* в присутствии меднохромитного катализатора до прекращения поглощения H_2. М. К.

10792 П. Окисленные основные азотсодержащие соединения, производные парафинов и способ их получения. Блэр (Oxidized wax-derived basic nitrogen-containing compound and method of preparing same. Blair Charles M., Jr) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2693468, 2.11.54

Патентуются смеси воскоподобных основных N-содержащих соединений, получаемых проведением р-ции между окисленным парафиновым углеводородом с числом омыления 20—500, кислотным числом 0—400 и 35—100 атомами C в молекуле и полиамином, содержащим не менее одной первичной и не менее одной вторичной аминогрупп, разделенных 2—3 атомами C, или полиамином, содержащим не менее двух первичных аминогрупп, разделенных 2—3 атомами C, в соотношении не менее 1 карбоксильного эквивалента окисленного парафина на 1 моль полиамина, при т-ре ацилирования (но ниже пиролитической точки) в интервале 100—300°, в частности, патентуется гетероциклич. соединение общей ф-лы $DNC(R)=N(CB_2)_n$, где R — остаток окисленного парафинового углеводорода с 35—80 атомами C; B — H, алкил или циклоалкил с числом атомов C менее 7 (причем не менее трех B являются атомами H); $n=2$ или 3, а D — H, низший алкил или группа $-C_mH_{2m}NR'_2$, $-C_mH_{2m}NR'C_mH_{2m}NR'_2$ или $-C_mH_{2m}NR'C_mH_{2m}NR'C_mH_{2m}NR'P$, где R′— H или низший алкил, P — остаток одноосновной высшей алифатич. смоляной или нафтеновой к-ты, а $m=1\div6$. Я. К.

10793 П. Способ получения производных диаминостильбена, содержащих замещенные триазиновые кольца (Procédé de production de derives du diaminostibene contenant des anneaux triazine substitues) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1058686, 18.03.54 [Teintex, 1954, 19, № 12, 951 (франц.)]

Патентуются соединения ф-лы $[RHNC_6H_4CH=]_2$, где R — замещ. триазиновое кольцо N=C(NH_2)N=C($NHCH_2CH_2OH$)N=C—. Эти соединения весьма

светопрочны и могут применяться, в частности, для оптической отбелки текстильных волокон и тканей, кожи, соломы, детергентов и синтетич. смол. Я. К.

10794 П. Способ получения 2-(*о*-оксиарил)-4,6-дигалоид-1, 3,5-триазинов. Манро, Харди, Джойс (Verfahren zur Herstellung von 2-*o*-Oxyaryl-4,6-dihalogen-1, 3, 5-triazinen. Munro Wendell Philip, Hardy William Baptist, Joyce Asa Willard) [American Cyanamid Co.]. Пат. ГФР 899041, 7.12.53 [Chem. Cbl., 1954, **125**, № 16, 3573 (нем.)]

2-(*о*-оксиарил)-4,6-дигалоид-1,3,5-триазины получают действием галоидоводородов при 80—200° на соответствующие 2-*о*-алкоксиарильные соединения. Исходное в-во синтезируют следующим способом: дициандиамид → *о*-метоксибензоилдициандиамид (т. пл. 186°) → *о*-метоксибензоилбиурет (т. пл. 185°) → *о*-метоксибензогуанамид (т. пл. 250°) → 2-(*о*-метоксифенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазин, т. пл. 136°; последнее соединение при обработке HBr дает 2-(*о*-оксифенил)-4,6-дихлор-1,3,5-триазин. Аналогично синтезируют: 2-метокси-5-хлорбензоилдициандиамид (т. пл. 250°) → 2-метокси-5-хлорбензоилбиурет (т. пл. 198°) → 2-метокси-5-хлорбензогуанамид (т. пл. 250°) → 2-(2′-метокси-5-хлорфенил)-4,6-дибром-1,3,5-триазин (т. пл. 156°) $\xrightarrow{HBr}$ 2-(2-окси-5′-хлорфенил)-4,6-дибром-1,3,5-триазин, т. пл. 250°. М. К.

10795 П. Способ получения азотсодержащих производных тритионов (5-тион-1,2-дитиолов). Люттрингхаус, Шмидт (Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Derivate von Trithionen (5-Thion-1,2-dithiolen). Lüttringhaus Arthur, Schmidt Ulrich). Пат. ГФР 912569, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1376 (нем.)]

Производные тритионов общей ф-лы SS(R)C=C(R)C==S, содержащие N, получают конденсацией тритиониевых солей в органич. р-рителе и в особенности в присутствии третичных оснований с N-содержащими соединениями, реагирующими с карбонилом (NH_2OH, H_2NNH_2, аминами). Для получения смешанных азинов можно вместо гидразона одной из компонент конденсировать с тритиониевой солью смесь H_2NNH_2 с соответствующим карбонильным соединением. Ацетолтритионметилсульфат дает с анилином в лед. CH_3COOH 5-фенилимидо-3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол, т. пл. 144°. Аналогично получают: 3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол-5-он-оксим, т. пл. 170°; 3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол-5-онфенилгидразон, т. пл. 151°; *бис*-(3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол-5-он)-азин, т. пл. 254°; бензаль-3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол-5-он-азин, т. пл. 143° и 168° (диморф.); N-метилбензтиазолон-3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол-5-он-азин, т. пл. 177°; ацетилкарбокси-3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол-5-он-азин, т. пл. 159°; 5-(2′-бензтиазолилимидо)-3,4-бензо-1,2-дитиол, т. пл. 213°; 3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол-5-он-бензоилгидразон, т. пл. 164—165°; 3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол-5-он-γ-пиридоилгидразон, т. пл. 212°; 5-(*п*-карбоксифенил)-имидо-3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол, т. пл. 257°; 5-(*п*-диметиламинофенил)-имидо-3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол, т. пл. 176°; 5-(*п*-карбокси-*м*-оксифенил)-имидо-3-*п*-метоксифенил-1,2-дитиол, т. пл. 181°. Указанные соединения являются лечебными препаратами и красителями. Я. К.

10796 П. Получение тетраметилолгликолурила. Гудман (Production of tetramethylol glycoluril. Goodman Henry Gaines) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2697714, 21.12.54

Проводят р-цию между гликолурилом и CH_2O в щел. р-ре, упаривают реакционную смесь под пониженным давлением до конц-ии ниже точки кристаллизации сырого тетраметилолгликолурила и добавляют водорастворимый органич. р-ритель, смешивающийся с 85%-ным концентратом реакционной смеси, и почти не растворяющий чистый тетраметилолгликолурил. При стоянии р-ра из него выделяются кристаллы относительно чистого и бесцветного тетраметилолгликолурила. Я. К.

10797 П. Способ получения производных морфолина Бёрингер, Бёрингер, Либрехт, Либрехт (Production of morpholine derivatives. Boehringer A., Boehringer E., Liebrecht I., Liebrecht J.) [Boehringer Sohn, C. H.]. Англ. пат. 705543, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 254 (англ.)]

Производные морфолина, содержащие в положении 2 замещ. или незамещ. арил, получают нагреванием 1-алкокси-1-арил- или аралкокси-2-этаноламиноэтана с минер. к-той. Нагреванием 2-(2-метокси-2-фенилэтиламино)-этан-1-ола с 48%-ной HBr (к-той) при 100° получают бромгидрат 2-фенилморфолина, выход 65—70%, т. пл. 143°. Аналогично получают бромгидрат 2-(3′,4′-диоксифенил)-морфолина. В. У.

10798 П. Новые производные фентиазина и способы их получения (Nouveaux dérivés de la phénothiazine et leur procédés de préparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1065615 28.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 1219 (франц.)]

Фентиазин, который может быть замещен в фенильных кольцах галоидами или низшими алкилами, или алкоксигруппами, приводят во взаимодействие с галоидациламидом $X(CH_2)_nCOZ$ (X — галоид, а Z — остаток вторичного или третичного амина) в присутствии агента конденсации — щел. металла или его соединения, способного образовать металлич. производное с органич. соединением, содержащим подвижный атом H; или же приводят во взаимодействие первичный или вторичный амин и фентиазин, замещенный при азоте остатком — $(CH_2)_nCOOR$, где R — низший алкил. Р-цию ведут предпочтительно в р-рителе при обыкновенной т-ре или при 50 — 150° (в автоклаве). Я. К.

10799 П. Способ получения органического продукта, содержащего азот, серу и кислород. Мингассон (Verfahren zur Herstellung eines organischen, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Produktes. Mingasson Georges) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Établissements Kuhlmann, Soc. An. des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis und Cie Française de Produits Chimiques et Industriels du Sud-Est]. Пат. ГФР 890048, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5176—5177 (нем.)]

Окислением меркаптобензтиазола или дибензотиазилдисульфида обработкой NaClO, $NaClO_2$ или H_2O_2 в водн. р-ре в присутствии диметиламина получают в-во, $C_9H_{10}ON_2S_2$, являющееся, вероятно, диметиламидом бензтиазол-2-сульфиновой кислоты. В. У.

10800 П. Приготовление катализатора для гидрирования (Procédé d'hydrogénation catalytique) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Швейц. пат. 295387, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 32, 7287 (нем.)]

Катализатор для гидрирования получают осаждением борогидридов щел. металлов солями Ni, Co и Cu. Осадок, полученный из 10%-ного р-ра $NaBH_4$ + + 5%-ный р-р $NiCl_2$, служит для гидрирования сафрола (этилацетат, или сп., 18°) до дигидросафрола с колич. выходом. С этими же катализаторами гидрируют фурфурол до фурфурилового спирта, стрептомицин до дигидрострептомицина. Активность катализатора такая же, как и скелетного Ni. Осаждение можно проводить на носителе, напр. инфузорной земле. В. В.

10801 П. Способ получения катализаторов на носителе (Procédé de préparation de catalyseurs déposés sur un support) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1062298, 21.04.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 475 (франц.)]

Исходные в-ва пропитывают р-ром соли металла (подгруппы хрома VI группы периодической системы и Ni или Co) содержащим многоатомный спирт открытого строения с 4—6 оксигруппами (сорбит, эритрит, маннит). Я. К.

10802 П. Способ пуска реактора свежезагруженного катализатором. Р о н е й н (Method for bringing a newly charged catalytic reactor on stream. R o n a y n e L e o J o h n) [Phillips Petroleum Co., Пат. США 2626288, 20.01.53

Способ подготовки свежезагруженного катализатора из окиси железа и р-ции дегидрирования олефиновых углеводородов отличается тем, что в контактный аппарат, заполненный этим катализатором, подают смесь олефинового углеводорода и инертного газа в соотношении 1 : 6 с объемной скоростью 500 объемов на объем катализатора в час, при этом происходит спекание частиц катализатора коксом, образовавшимся за счет разложения бутилена. Далее дегидрирование проводится с олефиновым углеводородом, смешанным с инертным газом в отношении 1 : 18 при объемной скорости 5000 объемов на 1 объем катализатора в 1 час. Ж. К.

См. также: 9352, 9354, 9355, 9362, 9402, 9403, 9701, 9720, 9754, 9762, 10162, 10164

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

10803. Развитие германской промышленности синтетических красителей. К р и ш а н (Der Werdegang der deutschen Teerfarbenindustrie. K r i s c h a n A l e x a n d e r), Prakt. Chem., 1954, **5**, № 1, 5—8 (нем.)

10804. Определение содержания индиго в красителе. Л я н П э н (藍靛中靛精含量之測定. 梁鵬), 染化, Жаньхуа, 1954, № 12, 30 (кит.)

Описан метод определения содержания индиго в красителе окислением р-ром $Ce(SO_4)_2$. Эта методика является лучшей, чем методы восстановления солью титана или гидросульфитом, а также метод окисления $KMnO_4$. Ч. М. В.

10805 П. Азокрасители. М о з е р (Azo dyestuffs. M o s e r E d u a r d) [Ciba Ltd]. Пат. США 2657202, 27.10.53

Предложены азокрасители общей ф-лы (I) (R — CH_3 или C_2H_5; R′ — Cl или Br). М. М.

10806 П. Пигментный азокраситель. Д е - Л у ч а, Э л т о н х е д (Azo pigment. D e L u c i a J o h n, E l t o n h e a d R o b e r t) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2657204, 27.10.53

Предложен пигментный азокраситель ф-лы (I). М. М.

10807 П. Нерастворимые в воде моноазокрасители и способ их получения (Colorants monoazoïques insolubles dans l'eau et procédé de préparation de ces colorants) [Naphtol-Chemie Offenbach]. Франц. пат. 1059339, 24.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 12, 945 (франц.)]

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — H или галоид; R′ — алкил, аралкил, арил или гидроарил; R″ — H или алкил, аралкил, или арил, обычно содержащие заместители, или гидроарил; бензольное ядро C_6H_4 может содержать другие заместители) являются пигментными красителями оранжевого, красного и коричневого цвета и применяются для окраски виниловых синтетич. смол или смол, получающихся поликонденсацией CH_2O с мочевиной, фенолами или аминами, а также для окраски каучука или вискозы в массе. О. С.

10808 П. Кислотные моноазокрасители и их получение (Colorants mono-azoïques acides et leur préparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1068784, 30.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 226, 227 (франц.)]

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — H или любой заместитель, кроме NO_2, COOH или SO_3H; R′ — H или алкил, если один R′— H, то второй R′ может образовать с R алифатич. цепь, напр. $(CH_2)_4$; R″ — алифатич. насыщ. ацил с 8—12 атомами C) окрашивают шерсть, шелк и полиамидные изделия в оранжевые тона, прочные к свету, поту и стирке. Ю. В.

10809 П. Моноазокраситель пиразолонового ряда. В и д м е р, Ф а ш а т и (Monoazo dyestuffs of the pyrazolone series. W i d m e r W i l l y, F a s c i a t i A l f r e d) [Ciba Ltd]. Пат. США 2657203, 27.10.53

Предложен азокраситель ф-лы (I). М. М.

10810 П. Способ получения моно-, дис- и полиазокрасителей. Х у с с, Б ё д е к е р (Verfahren zur Herstellung von Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffen. H u s s R i c h a r d, B o e d e k e r H e r m a n n) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 870883, 4.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 929 (нем.)]

Диазо- или бисдиазосоединения сочетают с в-вами общей ф-лы (I), а затем превращают в металлич. комплексы. (R — H или ацил; R′ — одинарная связь или остаток NH-алкил, NH-арил или NH-ароил). Нафталиновое ядро может содержать заместители, в особенности группы, сообщающие свойство растворяться в воде; конечный продукт должен содержать по крайней мере одну группу, способствующую растворимости, и по крайней мере одну группу, способствующую комплексообразованию с металлами. Полученные красители окрашивают шерсть, а также целлюлозное волокно и кожу. Диазобензол сочетают при 20° с моно-Na-солью ацетоацетиламино-8-нафтол-3,6-дисульфокисло-

ты или диазотируют антраниловую к-ту, а затем сочетают с 1-ацетоацетиламино-5-нафтол-7-сульфокислотой. Эти красители окрашивают шерсть из кислой ванны в красный цвет, после хромирования — коричневый. В. У.

10811 П. Кислотный дисазокраситель и способ его получения. Фриш (Acid disazo dyestuff and a process of making same. Frisch Franz) [Sandoz Ltd]. Канад. пат. 504183, 6.07.54

Кислотные дисазокрасители получают сочетанием диазотированного аминоазокрасителя общей ф-лы (I) [R — алкил, содержащий не менее 5 атомов C, O (арил-R^4), O-аралкил, N (алкил) (SO_2-арил), N (аралкил) (SO_2-арил), SO_2N (арил) (аралкил), SO_2N (арил) (алкил), SO_2N (аралкил) (циклогексил); R′ — H, алкил, галоид; R^2 — алкил; R^3 — арил; R^4 — H, алкил или циклоалкил] в кислой среде с 2-(R^5-амино)-8-нафтол-6-сульфокислотой, где R^5 — H, алкил или арил. В частности, указаны красители: Iа (R — 2 = 2-$OCH_2C_6H_5$, R′ — 5-*трет*-C_5H_{11}, R^2 — CH_3, R^3 — *n*-$C_6H_4CH_3$, R^5 — H) и Iб (R — 2-OC_6H_5, R′ — 5-Cl, R^2 — CH_3, R^3 — *n*-$C_6H_4CH_3$, R^5 — H). М. Г.

10812 П. Полиазокрасители и способ их получения (Colorants polyazoiques et procédé de préparation de ces colorants) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius and Brüning]. Франц. пат. 1068513, 25.06.54 [Teintex, 1955, 20, № 3, 223—224 (франц.)]

Полиазокрасители общей ф-лы (I) (R и R′ — ароматич. остатки, из которых по крайней мере один является остатком дифениламинсульфокислоты, R″ — азогруппа или — $NHCOC_6H_4$ — N = N —; R‴ — H или сульфогруппа) обладают высокой красящей способностью, хорошо растворимы в воде и устойчивы к минер. и органич. к-там, щелочам и CH_2O. I окрашивают кожу хромового, растительного или синтетич. дубления в прочные темнокоричневые цвета. О. С.

10813 П. Способ получения полиазокрасителей (Process for the preparation of polyazo dyestuffs) [Sandoz Ltd]. Англ. пат. 695534, 12.08.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, 69, № 10, 385—386 (англ.)]

Серые прямые красители получают сочетанием бисдиазотированного *o*-дианизидина с 1 молем Cu-комплекса моноазосоединения общей ф-лы (I) (R — остаток нафтола, его моно-, ди- или трисульфокислоты или сульфированного или несульфированного пиразолона, связанного с азогруппой в орто-положении к оксигруппе) и с 1 молем той же или другой азосоставляющей. Полученный трисазокраситель выделяют в виде Cu-комплекса или переводят в последний непосредственно на волокне. В частности, Cu-комплекс красителя, окрашивающий хлопок в синевато-серый цвет, получают сочетанием бисдиазотированного *o*-дианизидина сначала со щел. р-ром одного моля 1-нафтол-3,6-дисульфокислоты, затем с 1 молем Cu-комплекса I (R — остаток 1-нафтол-4-сульфокислоты) в присутствии NH_3 или пиридина. Краситель выделяют и деметилируют обработкой Cu-соединениями. М. М.

10814 П. Полиазокрасители и способ их получения. Хиндерман, Боссар, Кребсер (Polyazo dyestuffs and a process of making same. Hindermann Peter, Bossard Werner, Krebser Adolf) [J. R. Geigy A.-G.]. Канад. пат. 491537, 24.03.53

Тетракисазокрасители общей ф-лы (I) получают сочетанием 1 моля бисдиазотированной 2,6-диаминофенол-4-сульфокислоты с 1 молем *м*-фенилендиамина и 1 молем резорцина и последующим сочетанием полученного дисазокрасителя с диазотированной *n*-аминофенилазосалициловой к-той или ее метилированными в ядре производными, напр. с диазотированной *n*-аминофенилазо-*o*-крезотиновой к-той. В частности, приведены красители ф-лы I: а) R и R′ — H и б) R — H, R′ — CH_3 (в орто-положении к OH-группе). М. М.

10815 П. Способ получения металлсодержащих азокрасителей. Кшикалла, Трофимов (Verfahren zur Herstellung metallhaltiger Azofarbstoffe. Krzikalla Hans Trofimow Alexei) [Badische Anilin und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 917632, 9.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 2, 1335 (англ.)]

Диазотируют *o*-аминофенол, замещенный в ядре Cl и нитрогруппой, и сочетают с 3-метилпиразолоном-5 (I), после чего полученный азокраситель обрабатывают металлотдающими средствами для получения металлсодержащего азокрасителя, растворимого в органич. р-рителях и пригодного для крашения полиамидных волокон, шерсти и лаков. Диазосоединение из 190 ч. 2-амино-4-хлор-5-нитрофенола, 69 ч. $NaNO_2$ в солянокислом р-ре сочетают с р-ром 100 ч. I, 40 ч. NaOH и 20 ч. безводн. Na_2CO_3 в 2000 ч. воды. Полученное азосоединение обрабатывают 1500 ч. $HCONH_2$ и конц. водн. р-ром Cr-формиата (содержащим 50 ч. Cr_2O_3) при 110° и получают 315 ч. Cr-содержащего азокрасителя, растворимого в органич. р-рителях и лаках с красной окраской. Cr-содержащий азокраситель из диазотированного 2-окси-3-хлор-5-нитроанилина и I окрашивает полиамидные волокна в прочные оранжевые цвета. В. У.

10816 П. Металлсодержащие азокрасители, их получение и применение (Nouveaux colorants azoiques métallifères, leur préparation et leur emploi) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1073177, 20.09.54 [Teintex, 1955, 20, № 4, 311 (франц.)]

Металлсодержащие азокрасители получают при обработке Co- или Cr-отдающими в-вами моноазокрасителя общей ф-лы (I) таким образом, чтобы 2 молекулы красителя были бы связаны 1 атомом Co или Cr. Они окрашивают шерсть, шелк, кожу, полиамиды и полиуретаны в ровные фиолетовые тона, прочные к свету и мокрой обработке. Ю. В.

10817 П. Металлсодержащие азокрасители (Metalliferous azo-dyestuffs) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 161258, 161259, 3.03.55

Моноазокраситель, не содержащий карбоксильных или сульфогрупп, общей ф-лы R′(OH)(X) — N = = N — R″ [по пат. 161258 R — бензольный остаток, содержащий азогруппу в орто-положении к оксигруп-

пе; R'' — остаток пиразолона-5, содержащий в положении 4 азогруппу; X — замещ. сульфамидная группа; по пат. 161259 R' имеет вышеуказанное значение, R'' есть— C= C (OH) — N (R''') — N — C (CH_3); X — SO_2NH_2; R''' — бензольный остаток. По крайней мере один из бензольных остатков (R' и (или) R''' содержит алкил или галоид] обрабатывают Co- или Cr-отдающими средствами с таким расчетом, чтобы в получаемом металлсодержащем азокрасителе было меньше1 атома Co или Cr на 1 моль красителя. В. У.

10818 П. Металлсодержащие азокрасители. Видмер, Бюлер (Metalliferous azo-dyestuffs. Widmer Willi, Buehler Arthur) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 500675, 16.03.54

Патентуются металлич. комплексы азокрасителей общей ф-лы (I) (R — остаток азосоставляющей, содержащей оксигруппу в орто-положении к азогруппе). В частности, приведены Cr-комплексы моноазокрасителей, у которых R — остаток 2-нафтола или 1-нафтол-8-сульфокислоты, и металлич. комплексы дисазокрасителя, строения 1-[2', 4'-диокси-5'-(2''-окси-5''-нитро-бензолазо)-бензолазо]-6-метокси-2-нафтол-4-сульфокислоты. В. У.

10819 П. Медьсодержащие дисазокрасители. Рья, Майер (Cupriferous disazo-dyestuffs. Riat Henri, Mayer Hans) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 501841, 27.04.54

Предложены Cu-содержащие дисазокрасители общей ф-лы (I) (R — ацил; нафталиновое ядро (A) содержит в положении 8 группу OH и не меньше одной сульфогруппы). В частности, указаны I: а) R — бензоил, б) R — ацетил; у обоих красителей A содержит в положениях 3 и 6 сульфогруппы. В. У.

10820 П. Медьсодержащие дисазокрасители и способ их получения. (Colorants disazoïques cuivrés et procédé de préparation de ces colorants) [J. R. Geigy S. A.]. Франц. пат. 1039153, 5.10.53 [Teintex, 1954, 19, № 3, 201 (франц.)]

Азокрасители общей ф-лы (I) (R — низший алкил, возможно замещ.; R'— о-оксинафтил или его замещ.), обработанные Cu-отдающими в-вами, растворимы в воде и окрашивают целлюлозные волокна в темно-зеленый цвет. Ю. В.

10821 П. Медьсодержащие трисазокрасители и способ их получения. Жиру, Ганньё (Nouveaux colorants triazoïques cuprifères et leur procédé de préparation. Jirou Marcel, Gangneux René) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1055605, 19.02.54 [Teintex, 1954, 19, № 9, 707 (франц.)]

Cu-содержащие трисазокрасители получают сочетанием 1 моля диазотированной 2-амино-4-сульфобензойной к-ты или диазотированной 2-амино-5-сульфобензойной к-ты с 1 молем резорцина. Полученный моноазокраситель обрабатывают Cu-отдающим в-вом, после чего сочетают Cu-содержащий комплекс моноазокрасителя с 1 молем диазотированного азосоединения, полученного сочетанием 1 моля бисдиазотированного бензидина или о-толидина с 1 молем о-крезотиновой к-ты. Эти красители дают на волокнах целлюлозы или регенерированной целлюлозы прочные коричневые окраски, прочности которых можно еще увеличить обработкой солями металлов на волокне. О. С.

10822 П. Способ получения кобальтсодержащих азокрасителей. Циккендрат, Бюлер (Cobaltiferous azo-dyestuffs. Zickendraht Christian, Buehler Arthur) [Ciba Ltd]. Пат. США 2673201, 23.03.54

Патентуются Co-комплексы, содержащие два различных моноазокрасителя. Соотношение числа атомов Co к числу молей моноазокрасителя (I) меньше 1 : 1 и отвечает преимущественно около 1 : 2. Оба I не содержат карбоксильных или сульфогрупп; один I соответствует общей ф-ле HO — R' — N = N — C = = C(OH) — NR'' — N = C(CH_3) (R' — фенил, содержащий азогруппу в орто-положении к оксигруппе и не содержащий сульфамидной группы; R'' — фенил, содержащий сульфамидную группу); другой, входящий в комплекс I, или соответствует вышеприведенной ф-ле или же является о, о'-диокси-I- — производным бензолазо-β-нафтола. В. У.

10823 П. Способ получения хромсодержащих азокрасителей. Видмер (Process of manufacturing chromiferous azo-dyestuffs. Widmer Willi) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 500673, 16.03.54

Cr-комплексы получают обработкой моноазокрасителей, общей ф-лы (I) (R — остаток нафталина, имеющий в положении 1 азогруппу, в положении 2 OH-группу и у которого в качестве заместителей могут быть атомы хлора), Cr-отдающими средствами. В частности, указаны моноазокрасители ф-лы I как напр. 2-(2'-нафтолазо-1')-1-фенол-4,6-дисульфокислота и краситель ф-лы I, содержащий в положениях 5 и 8 нафталинового ядра атомы Cl. В. У.

10824 П. Трифенилметановые красители и способ их получения. Эрленбах, Зиглиц (Colorants de la série du triphenylmethane et procédé de préparation de ces colorants. Erlenbach Michael, Sieglitz Adolf) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1046714, 8.12.53 [Teintex, 1954, 19, № 6, 465—467 (франц.)]

Трифенилметановые красители общей ф-лы (I) (R — H, алкил или арил; R' — алкил или арил, причем R и R' могут вместе с атомом N образовать гетероцикл; C_6H_4 может содержать заместители) пригодны для окраски лаков и животных волокон в прочные цвета от красного до синего. О. С.

10825 П. Способ получения кубового красителя (Procédé de préparation d'un colorant pour cuve) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Швейц. пат. 292803, 16.11.53 [Chimia, 1954, 8, № 6, 162 (нем.)]

Кубовые красители общей ф-лы (I) (R' — H или галоид; R — антрахиноновый остаток, замещенный или незамещенный,

соединенный с CONH-группой α-положением и не содержащий в ближайшем орто-положении к этому α-положению галоида) окрашивают хлопок в прочные желтые цвета. В. У.

10826 П. Антрахиноновые красители. Слингер (Dyestuff of the anthraquinone series. Slinger Frank H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 501127, 30.03.54

Сернокислые эфиры лейкосоединения кубового красителя ф-лы (I) получают в присутствии органич. амида, у которого атом H амидогруппы замещен на остаток углеводорода или замещ. углеводорода. В. У.

10827 П. Ариламиноантрахиноновые красители. Гуцвиллер (Arylamino anthraquinone dyestuffs. Gutzwiller Ernst) [Sandoz A.-G.]. Канад. пат. 505504, 31.08.54

Предложены антрахиноновые красители общей ф-лы (I) (R — H, Cl или Br; R′ — Cl или Br; R″ — 2,4,6-триэтилфенил, содержащий SO_3H-группу в одном из свободных положений). В частности, указаны I, у которых: а) R — H, R′ — Cl; б) R и R′ — Cl. М. Г.

10828 П. Тиофеновые кубовые красители, промежуточные продукты для них и метод получения. Стрейли, Гаррис (Thienyl vat dye compounds and vat dye intermediates and processes for their preparation. Straley James M., Harris Raymond C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2656361, 20.10.53

Предложены соединения общей ф-лы (I) (R — Cl, Br, F или CH_3; R′— незамещ. тиенил, конденсированный с ядром 7,8-бензпирендиона-1,6 (II) атомами C в 2,3- или в 3,4-положении, или 2,5-дихлортиенил, конденсированный с II атомами C в 3,4-положении). М. М.

10829 П. Способ получения натрийфталоцианина (Verfahren zur Herstellung von Natriumphthalocyanin) [Ciba A.-C.]. Швейц. пат. 297412, 1.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 9, 2082 (нем.)]

Натрийфталоцианин и получаемый из него свободный фталоцианин, применяемый в качестве пигмента, получают с хорошими выходами р-цией гидрида натрия сначала при ~130—150°, а потом при ~180° с 1 молем фталонитрила в р-ре не менее 1 моля спирта с т-рой кипения предпочтительно выше 130°, напр. алифатич., спирта с ≥7 атомами C, аралифатич. или гидроароматич. спирта предпочтительно в присутствии инертного в отношении компонентов р-ции органич. разбавителя с т-рой кипения также выше 130°. Так, к смеси 75 вес. ч. амилового спирта, 75 вес. ч. ксилола и 32 вес. ч. фталонитрила добавляют небольшими порциями при 90° взвесь 3,1 вес. ч. гидрида натрия и 15 вес. ч. ксилола, после чего кипятят 3 часа с обратным холодильником: выход ~ 23,5 вес. ч. натрийфталоцианина, что соответствует ~ 20,5 вес. ч. свободного фталоцианина. Я. К.

10830 П. Получение солей фталоцианиновых пигментов. Лехер, Бруйар, Джамбальво (Preparation of salts of phthalocyanine pigments. Lecher Hans Z., Brouillard Robert E., Giambalvo Vito A.) [America Cyanamid Co.]. Канад. пат. 507121, 9.11.54

Соли фталоцианиновых пигментов получают р-цией пигмента с к-той, взятой по меньшей мере в эквивалентном отношении к пигменту. Р-цию проводят в отсутствие воды, в инертном органич. р-рителе, растворяющем к-ту, причем кол-во р-рителя должно быть достаточным для получения легко перемешиваемой смеси. В качестве к-т применяют H_2SO_4, HCl, HBr, алифатич. сернокислые эфиры, у которых алкил содержит не больше 6 атомов C, сульфокислоты бензольного или нафталинового ряда или алифатич. сульфокислоты, у которых алкил содержит не больше 6 атомов C. В частности, указано применение в качестве пигмента Cu-фталоцианина и в качестве р-рителя нитробензола, а также описан гидролиз соли Cu-фталоцианина для получения Cu-фталоцианинового пигмента, не образующего хлопьев. В. У.

10831 П. Способ получения растворимых в воде красителей фталоцианинового ряда. Гуцвиллер (Water-soluble dyestuffs of the phthalocyanine series and a process for their manufacture. Gutzwiller Ernst) [Sandoz Ltd]. Канад. пат. 506850, 26.10.54

Сульфированием арилтиоэфиров фталоцианина (I) получают растворимые в воде сульфированные I. Металлич. комплексы сульфированных I растворяются в воде с сине-зеленым до желто-зеленого окрашиванием и красят целлюлозные волокна в светопрочный зеленый цвет. В частности, описано сульфирование симметричных тетратионафтокси-Cu-фталоцианинов (II) с целью получения сульфированных II. В. У.

10832 П. Применение кубовых красителей. Кобальтфталоцианины. Вильямс (Use of vat dyestuffs. Cobalt-phthalocyanines. Williams W. P.) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 704231, 17.02.54 [Dyer, 1954, 111, № 6, 426 (англ.)]

Co-фталоцианины (I) обладают в большей степени, чем другие красители этой группы, свойством окрашивать из куба, особенно в присутствии вспомогательных в-в, напр. пиридина или диоксиэтилтиоэфира; они дают более чистые оттенки, чем Fe-комплексы. Согласно патенту применяют замещ. I с повышенными гидрофильными свойствами в смеси с незамещ. I или с содержащими другие заместители. Даже незначительные кол-ва гидрофильных I сообщают большим кол-вам негидрофильных I способность образовывать куб. Большое значение имеют смеси незамещ. I с низкосульфированными I, получение которых описано в англ. пат. 704310 (РЖХим, 1955, 53356). I и различные вышеописанные смеси I пригодны для окрашивания целлюлозных волокон по методу кубового крашения, причем наилучшие результаты достигаются из горячего куба. Многие I образуют куб даже в слабощел. среде, напр. в присутствии NH_3, и могут окрашивать животные волокна. Н. С.

10833 П. Усовершенствования в получении тетраазапорфинов. Лейси (Perfectionnements a la préparation des composés de la tetraazaporphine. Lacey Harold T.) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1057925, 11.03.54 [Teintex, 1954, 19, № 11, 859 (франц.)]

Тетраазопорфины общей ф-лы (I) (R — *o*-арилен, причем по крайней мере один R содержит заместитель $R(CO)_2NCH_2$ или $R(COOH)CONHCH_2$ —; M — 2 атома H или атом металла с валентностью от 2 до 6 (напр. Cu, Fe, Zn, Ni или Co) получают р-цией окси-

метилимида $R(CO)_2NCH_2OH$, соответствующего имидометилового эфира или имида $R(CO)_2NH$ в присутствии водоотнимающих средств. Для получения легко диспергирующегося пигмента р-цию проводят в ксилолсульфокислоте или подобных соединениях. Полученные продукты легко выделяются. О. С.

10834 П. Способ получения красителей стильбенового ряда. Каппелер (Dyestuffs of the stilbene series and a process for their manufacture. Kappeler Markus) [Sandoz Ltd]. Канад. пат. 507831, 30.11.54

Красители стильбенового ряда получают конденсацией 1 моля 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты (I) или 4,4'-динитробензил-2,2'-дисульфокислоты не меньше, чем с 1 молем фенилазобензола или фенилазонафталина, не содержащим первичной аминогруппы и содержащим вторичную аминогруппу NHR (R — метил, этил, оксиэтил, диоксипропил, карбоксиметил, сульфоэтил или оксисульфоэтил); при этом вторичная аминогруппа реагирует с нитрогруппой с образованием азогруппы. В частности, описаны красители, полученные конденсацией 1 моля I с 2 молями 4-метиламино-2-метокси-2'-оксиазобензол-5'-сульфокислоты (II) или с 1 молем II и 1 молем 4-метиламиноазобензол-4'-сульфокислоты (III). Cu-комплекс красителя из I и II, темнокоричневый порошок, красит целлюлозные волокна в фиолетовые светостойкие оттенки; Cu-комплекс из I, II и III красит в коричневые светостойкие оттенки. Е. К.

10835 П. Получение красителей. Рюгг, Цоллингер (Dyestuff preparations. Ruegg Rudolph, Zollinger Heinrich) [Ciba A.-G.]. Канад. пат. 505597, 7.09.54

Описаны составы красок для печати, не содержащие загустителей и состоящие не менее чем из 10% мочевины и кислотного красителя для шерсти общей ф-лы (I) (R' — бензольный радикал; —COR''— ацил). В частности, приведены красители: Iа, R' — *п*-толил, R''—фенил, Iб R' = R'' = фенил; Iв R'— *п*-толил, R''— *п*-хлорфенил. Н. С.

OH N=$NC_6H_3(o\text{-}SO_2R')(n\text{-}NHCOR'')$, NH_2, HO_3S — I

10836 П. Способ получения красителей. Краль, Финкенауэр (Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen. Krahl Martin, Finkenauer Helmut) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 890104, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1383—1384 (нем.)]

Красители типа нигрозина и индулина с улучшенной растворимостью в жирах, восках и, в особенности, в прессованных массах, причем окрашивание последних выгодно вести с одновременным применением пластификаторов, получают сплавлением анилина (I) или аминоазобензола (II) с солями анилина и окислителями с добавлением высокомолекулярных жирных или смоляных к-т, напр., стеариновой или масляной к-ты, смеси жирных к-т, получаемой окислением парафинов, монтановой, рицинолевой или абиетиновой к-т, в кол-ве ~0,25—0,8 от веса I или II. В. У.

10837 П. Красящие составы. Тарас (Dyestuff compositions. Taras John) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 500337, 2.03.54

Патентуются красящие составы, содержащие соль многоосновного кислого эфира лейкосоединения кубового красителя и основное соединение пиразолона, напр. соль кислого сернокислого эфира лейкосоединения и основного пиразолонового соединения, содержащего антипириновое ядро (антипирин или диметиламиноантипирина). В. И.

10838 П. Непылящие составы органических красящих веществ. Херман (Dustproofed organic color compounds. Herrmann Albert E., Jr. [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 506788 26.10.54

Непылящие составы, содержащие твердые в нормальных условиях пылящие органич. красящие в-ва, получают смешением последних со стойкими жидкими силиконами в кол-ве не меньше 0,5% от веса красителя и не больше кол-ва остающегося при стекании с красителя жидкости. В частности, указано применение в качестве силикона алкилсиликона (жидкого полимера диметилсиликона с вязкостью 1—1000 *сст* при 25°) и в качестве красителя — стойкой диазосоли. В. У.

10839 П. Способ получения протравных красителей. Гленц, Нейтцель (Verfahren zur Herstellung von Beizenfarbstoffen. Glenz Karl, Neitzel Franz) [Durand und Huguenin A.-G.]. Пат. ГФР 890403, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 42, 9631—9632 (нем.)]

Протравные красители (ПК) получают последующей конденсацией продуктов, полученных конденсацией 1 моля 2-нафтол-5-сульфокислоты или 2-нафтиламин-5-сульфокислоты (I) с 2 молями аминосалициловой к-ты (II), в р-рителях, обычно в присутствии к-ты, с мета-замещ. нитрозодиалкиланилинами. ПК дают при печати с хромовой протравой по натуральному и искусств. шелку устойчивые к вытравке черные тона. 102 *г* продукта конденсации (III) из I и II и 67 *г* хлоргидрата нитрозодиметил-*м*-хлоранилина кипятят с 500 *г* спирта и 29 *г* 30%-ной HCl 1—2 часа и переводят полученную свободную сульфокислоту в NH_4-соль, черный порошок, дающий при печати с хромовой протравой по натуральному шелку и вискозе черные тона, не обнаруживающие значительного снижения интенсивности тона при последующем перекрытии содержащими гидросульфит печатными пастами. Аналогично получают из III и хлоргидрата нитрозодиэтил-*м*-толуидина краситель, дающий синечерные устойчивые к вытравке тона. В. У.

См. также: 10039—10041, 11322

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

10840. Взаимно-дополняющие свойства волокон из природных и синтетических полимеров. Куиг, Деннисон (The complementary nature of fibers from natural and from synthetic polymers. Quig J. B., Dennison R. W.), Text. Res. J., 1954, 24, № 4, 361—373 (англ.)

Исследованы свойства тканей из смешанных природных и синтетич. волокон (разрывное напряжение, устойчивость к истиранию, сминаемость, способность сохранять отутюженную складку, воспламеняемость) и устойчивость этих свойств к действию влажности, хим. чистки и стирки. Показатели отдельных свойств определялись для смесей из волокон шерсти, вискозного и ацетатного шелка, дакрона, орлона и найлона, варьировавших по составу от 100% природных до 100% синтетич. волокон. Дакрон в сочетании с шерстью, ацетатным или вискозным волокнами повышает разрывное напряжение ткани, устойчивость к истиранию, несминаемость, способность сохранять отутюженную складку и стабильность при изменениях относительного влагосодержания атмосферы по сравнению с тканями из 100% шерсти, ацетатного или вискозного волокон. Орлон повышает прочность ткани

при смешивании с шерстью и ацетатным волокном. Смеси орлона с вискозными, шерстяными или ацетатными волокнами обнаруживают по сравнению с тканями из названных волокон (без примесей) повышение устойчивости в условиях хим. чистки, стирки и изменений влажности, а также способности сохранять складку. Устойчивость к абразивным воздействиям и несминаемость при нормальных и высоких значениях влажности воздуха повышается в смесях орлона с вискозным и ацетатным шелком. Найлон повышает абразивную устойчивость в смесях с шерстью, вискозой, хлопком и ацетатным волокном. Стабильность к влажному воздуху улучшается при добавке найлона к вискозному и ацетатному волокну. Л. Б.

10841. Разнообразие свойств текстильных волокон. **Диллон** (Der Textil-Regenbogen. Dillon J. H.), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 6, 604—606 (нем.)

Доклад о характерных свойствах отдельных видов волокон на основе результатов ранее проведенных работ и о проблемах дальнейшего исследования в этой области. Л. Б.

10842. Взаимодействие шерсти с N-бромацетамидом и N-бромсукцинимидом. **Эрленд, Рейвен** (The reaction of wool with N-bromoacetamide and N-bromosuccinimide. Earland Christopher, Raven David), Text. J. Australia, 1954, **29**, № 3, 325—328 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 35789.

10843. О значении водородных мостиков в текстильно-химических процессах. **Хаппе** (Ueber die Bedeutung der Wasserstoffbrücke bei textilchemischen Vorgängen. Happe W.), SVF Fachorgan Texilveredlung, 1954, **9**, № 8, 379—384, № 10, 511—517 (нем.)

Обзор работ об образовании и развитии водородных связей в процессах крашения и отделки текстильных материалов. Библ. 46 назв. Л. Б.

10844. Непрерывная расшлихтовка тканей. **Фосс** (Die kontinuierliche Entschlichtung von Goweben. Voß Julius), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 3, 125—129 (нем.)

В последнее время в Германии и в США разработаны способы расшлихтовки тканей из целлюлозных волокон по непрерывному методу на спец. установках. По одному из этих методов ткань, пропитанную р-ром препарата для расшлихтовки, пропускают через камеру обогрева при накатке на ролик и постепенной раскатке с помощью спец. приспособления, промывают и высушивают. Другой метод состоит в пропитывании ткани соответствующим р-ром, отжиме, обработке паром в процессе прохождения через шахтный компенсатор, подсушивании на сушильных барабанах, промывке и высушивании. Скорость выпуска ткани в этих установках 30—60 *м/мин*. В качестве препаратов для расшлихтовки наиболее пригодны бактериальные препараты типа биолазы, бактолазы, рапидазы и др. З. М.

10845. Новое в технике расшлихтовки и отбеливания вraсправку непрерывным способом. **Бушман** (Solutions nouvelles du désencollage et du blanchiment au large à la continue. Buschmann P.), Teintex, 1954, **19**, № 10, 779, 781, 783 (франц.)

См. РЖХим, 1955, 27510.

10846. Отбеливание тканей кислородом. **Уль** (Über Fragen der Sauerstoffbleiche. Uhl O.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 6, 380—384 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Исследование ряда применяемых в моющих процессах кислородсодержащих соединений показало, что при постоянном pH 9,3 самое быстрое отщепление кислорода происходит у солей надугольной к-ты, самое медленное — у солей надфосфорной к-ты. В отсутствие фосфатов максим. скорость отщепления кислорода и миним. отбеливающий эффект наблюдается в нейтр. среде. Фосфаты оказывают стабилизирующее действие (особенно пирофосфат). Из числа факторов времени, конц-ии и т-ры наибольшее влияние на отбеливающий эффект оказывает повышение т-ры; оптимальный отбеливающий эффект достигается при 90°. Из испытанных стабилизаторов наилучшим является силикат магния (0,4 *г/л*). Н. К.

10847. Мерсеризация. **Пуртье** (Propos techniques sur le mercerisage. Pourtier Jean-Louis), Ind. text., 1954, № 817, 901—904 (франц.)

Обзор. О. С.

10848. Вопросы замасливания в текстильной промышленности. **Керен** (Das Schmälzproblem in der Textilindustrie. Kehren M.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 11, 543—550 (нем.)

Обзор. О. С.

10849. Значение выбора красителей для полноценности текстильных материалов. **Роман** (Importanţa alegerii coloranţilor pentru valoarea de folosire a fibrelor textile. Roman V.), Ind. textilă, 1955, **6**, № 3, 103—106 (рум.; резюме русс.)

Соответствие текстильных изделий предъявляемым к ним требованиям зависит в значительной мере от свойств примененных красителей. Поэтому выбор красителей при составлении рецептуры крашения следует производить с учетом данных о назначении изделия, условиях его эксплуатации, показателей прочности красителей, их колористич. свойств, возможности сочетания друг с другом, стоимости и т. д. Большое значение получают также отличия, проявляемые красителями разных групп в части поглощения тепловой радиации, на что должно быть обращено внимание особенно при выборе красителей для летних тканей. Е. Ф.

10850. Применение метода интеграции в крашении целлюлозных волокон при высокой температуре. **Дрёйверс** (Application d'une méthode d'intégration dans la teinture à haute température des fibres cellulosiques. Drijvers L.), Teintex, 1954, **19**, № 6, 426, 429, 431—432, 435; Rayonne et fibres synthét., 1954, **10**, № 9, 55, 57, 59, 61, 63, 65—66 (франц.)

Повышение т-ры, как и понижение конц-ии, уменьшает ассоциацию молекул и ионов красителей в р-рах; на этом основан предлагаемый метод крашения при пониженных конц-иях красителей, позволяющий заметно снизить т-ру крашения для термочувствительных прямых и лейкосоединений кубовых красителей. Красители вводят в ванну постепенно, со скоростью, соответствующей теоретич. скорости их диффузии в волокно; благодаря этому устраняется повышенная конц-ия поверхностного сорбированного слоя. Для прямых красителей целесообразно вводить добавки в красильную ванну солей при максимально возможном значении т-ры. Приведены графики режимов крашения. Напр., для крашения мотков вискозного шелка прямыми красителями: повышение т-ры до 110—120° — 10 мин.; постепенное добавление красителя — 30 мин.; постепенное добавление соли — 20 мин., расхолаживание ванны — 10 мин. Даны перечни кубовых красителей, которыми можно красить при 90, 95, 100 и 105°. Л. Б.

10851. Мембранное равновесие Доннана и крашение целлофана прямыми красителями (III). **Нисида** (直接染料によるセロフアン染色に際しての Donnan 膜平衡論的考察. 第 3 報. 西田健三), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and

Cellulose Ind. Japan, 1954, **10**, № 7, 303—305 (япон.; резюме англ.)

Измерены кол-ва красителя диамин голубой 2B (Colour Index № 406), абсорбированного при 25 и 60° целлофаном из красильной ванны, содержащей в 1 *л* 0,05 *г* и 0,4 *г* красителя и 1—40 *г* NaCl. Данные, полученные при 60°, приблизительно согласуются со значениями, вычисленными по ур-нию Нила, основанному на законе мембранного равновесия Доннана. Данные, полученные при 25°, не соответствуют таким значениям. Л. Б.

10852. Крашение прямыми красителями на плюсовке. Шеллер (Foulardfärbungen mit Direktfarbstoffen. Scheller K.), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 3, 123—125 (нем.)

Описаны преимущества крашения прямыми красителями тканей из целлюлозных волокон на плюсовке в сравнении с крашением на джигерах. На плюсовке соответствующей конструкции можно получать прекрасные результаты для светлых расцветок без какой-либо добавочной обработки. Для получения темных окрасок необходим дополнительный пропуск через р-р соли, а также промывка врасправку. Крашение на плюсовках дает экономию в расходе пара, химикатов, воды и рабочей силы не только при больших партиях ткани, но и при обработке нескольких сот метров. В качестве преимуществ крашения на плюсовке следует отметить отличную ровноту окраски, глубину прокраса, однотонность окраски тканей из смешанных волокон. Конструкция плюсовочной машины должна обеспечивать: равномерный отжим, бесступенчатую регулировку скорости движения ткани и давления валов, удобство управления, возможность простой и быстрой чистки. Некоторые изменения оттенков окраски, вызываемые иногда при неточности дозировки красителей или в результате различной твердости резиновых валов, легко устраняются регулированием отжима и скорости ткани. З. М.

10853. О прочности к свету окрасок прямыми красителями, в частности группы «сириус». Хансен, Бюддиккер-Лёнс (Über die Lichtechtheit von Direktfärbungen unter besonderer Berücksichtigung der Siriuslichtfarbstoffe. Hansen H., Büddicker-Löns H. G.), Textil-Praxis, 1954, **9**, № 10, 958—960 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Катионактивные вспомогательные в-ва, применяемые для упрочнения окрасок прямыми красителями к мокрым обработкам, а также для придания изделиям мягкости на ощупь, вызывают снижение прочности окраски к свету. Придающие мягкость анионактивные в-ва (напр., персофталь FA) не влияют на светопрочность окрасок. Прочность окрасок, полученных с помощью красителей, содержащих в молекуле Cu, или упрочненных обработкой солями Cu, снижается в результате действия применяемых для умягчения воды препаратов, способных связывать металлы в комплексы. Наряду с индивидуальными свойствами красителей необходимо изучать их поведение в смесях, в которых обычно наблюдается разносторонне направленное взаимное влияние на результативную прочность окраски отдельных присутствующих красителей. Приведены соответствующие примеры и рекомендации по подбору рецептуры крашения. Л. Б.

10854. Роль некоторых факторов при определении сродства кубовых красителей к целлюлозе. Питерс, Саймонс (Some factors in the measurement of affinities of vat dyes for cellulose. Peters R. H., Simons J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 557—563 (англ.)

Проверена значимость упрощений, введенных в прежней работе (Fowler и др., Melliand Textilber., 1951, 32, 296) при определении сродства кубовых красителей к целлюлозе, и выполнены новые опыты и вычисления с учетом поправки на сорбцию NaOH. Крашение пряжи из медно-аммиачного волокна производилось в атмосфере азота при 40° в течение 18 час.; красители восстанавливались водородом в присутствии NaOH и катализатора (палладированный асбест). Изменения стандартного хим. потенциала в связи с адсорбцией NaOH, а также величины $-\Delta\mu_D^0$ и $[Na]_f$ определялись по ур-ниям $-\Delta\mu_{NaOH}^0 = RT \ln [Na]_f [OH]_f - RT \times \ln [Na]_s [OH]_s$; $[Na]_f^3 - z(D)_f [Na]_f^2 - [Na]_s ([Cl]_s + K \times [OH]_s)[Na]_f - 2[Na]_s^2 [Y]_s = 0$; $-\mu_D^0 = RT \ln [Na]_f^z \times [D]_f - RT \ln [Na]_s^z [D]_s$ (1), и K из ур-ния $RT \ln K = -\Delta\mu_{NaOH}^0$, где R — газовая постоянная, T — абс. т-ра, $[Na]_f$, $[Na]_s$, $[Cl]_f$, $[OH]_f$, $[OH]_s$, $[D]_f$ и $[D]_s$ — соответственно конц-ии неорганич. ионов и аниона красителя на волокне и в р-ре по достижении равновесия, z принято равным 2. Равновесная сорбция NaOH определялась обработкой пряжи р-рами NaOH (0,01—0,2 *M*) в течение 2 час. при 40° в атмосфере азота. Полученные данные проверены путем опытов крашения в присутствии гидросульфита (Питерс и Самнер). Результаты даны в таблице

Красители	$[Na]_f$		$-\Delta\mu°_D$ (*кал-моль*) при крашении с гидросульфитом		$-\Delta\mu°_D$ при крашении без гидросульфита
	метод I	метод II	метод I	метод II	
Каледон красный BN	1,34	1,32	4,71	4,68	4,98
Каледон красный 5G	1,22	1,20	4,29	4,27	4.18

Конц-ия $[Na]_f$ рассчитана по ур-нию $[D]_f\{z/2 + (z^{2/4} + ([Na]_s) \cdot [Cl]_s + K[OH]_s/[D]_f^2)^{1/2}\}$, а в методе II — по ур-нию (1). В опытах крашения при постоянных ионных конц-иях (в ваннах, содержащих смеси NaCl и NaOH) кол-во красителя на волокне уменьшается с повышением конц-ии NaOH. Погрешности определений $-\Delta\mu_D^0$ для первого из красителей без введения поправки на сорбцию NaOH составляют ± 40, с поправкой ± 0,14 *ккал-моль*; для второго ±0,38 и ±0,10 *ккал-моль* соответственно. При учете поправки отмечено хорошее совпадение результатов определения сродства при крашении с гидросульфитом и без него. Л. Б.

10855. Устойчивость растворов гидросульфита. Ван Инь-шэн, Хуан Мао-фу (保險粉溶液的穩定性. 王印生, 黃茂福), 中國紡織, Чжунго фанчжи, 1954, № 5, 26—28 (кит.)

Щелочные р-ры гидросульфита (I) легко окисляются на воздухе. Определение потери активности I в различных условиях (иодометрич. титрованием) показало, что разложение I увеличивается с повышением т-ры и продолжительности выдержки. Конц-ия красителя и NaOH на устойчивость I не влияют. Добавление в ванну колл. в-в несколько увеличивает устойчивость р-ров I, так как увеличивает их вязкость и тем самым уменьшает соприкосновение I с воздухом; р-рители способствуют окислению I, так как они разрушают тонкую защитную пленку окисленного красителя на поверхности р-ра. В большой степени устой-

чивость р-ров I зависит от конц-ии: чем выше конц-ия I, тем интенсивнее его разложение. Так, при 55—60° через 5 мин. потеря I составляет при значениях конц-ии 4,15 и 15,8 *г/л* соответственно 3,71 и 14,7 *г/л*. Для уменьшения потерь I крашение должно производиться в закрытом сосуде и конц-ия I должна быть по возможности меньшей (в среднем 0,8—0,9 *г/л*). Подсчет показывает, что при рациональном использовании I экономия его достигает 1,5 *кг* на каждые 10 кусков окрашиваемой ткани. О. С.

10856. Влияние мыльной обработки на окраски кубовыми красителями. Шмидлин (Der Einfluss des Seifens bei Küpenfärbungen. Schmidlin H. U.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 2, 71-79 (нем.)

Исследован механизм действия мыльной обработки по спектрам пропускания и поляризационно-оптическим свойствам вискозных пленок, окрашенных кубовыми красителями. После обработки ∼ 50% исследованных красителей повышают оптическую плотность и изменяют оттенок; на пленках же наблюдается мутность и опалесценция. В поляризованном свете обнаруживается дихроизм окрашенной пленки. Молекулы лейкосоединения, сорбированные целлюлозой, располагаются (своей осциллирующей системой) параллельно оси волокна. Окисление вызывает снижение ориентировки, и дихроизм исчезает. После мыльной обработки в результате кристаллизации красителя возникает обращенный дихроизм: осцилляторы располагаются перпендикулярно оси волокна. Наличие кристаллизации подтверждается наблюдением над колл. р-рами при их выдерживании до 90 час. Скорость кристаллизации различна у отдельных кубовых красителей. Для достижения эффекта мыльной обработки необходимо наличие активного моющего средства, т-ра близкая к 100° и продолжительность не менее 4—7 мин. Л. Б.

10857. Новый метод крашения трикотажных изделий кубовыми красителями. Блум (A new method of vat-dyeing knit goods. Blum Robert D., Jr), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 22, P719—P725 (англ.)

Крашение трикотажных изделий кубовыми красителями по обычному гидросульфитному методу не дает вследствие особенностей структуры трикотажа достаточной равномерности окрасок и глубины прокрашивания. Замена гидросульфита ронгалитом устраняет эти недостатки. Скорость выбирания красителей из ронгалитного куба меньше, чем у гидросульфитного. Начальный восстановительный потенциал ронгалита при низкой т-ре гораздо ниже, чем у гидросульфита, но с повышением т-ры быстро повышается. Восстановление ронгалита в большой степени зависит от времени и производится при более высокой т-ре, чем гидросульфита, но крашение можно проводить при обычно принятых для отдельных красителей значениях т-ры. Оптимальная щелочность р-ров такая же, как для гидросульфитного метода. В ронгалитных ваннах не наблюдается перевосстановления красителя. Ронгалит устойчив в кислой среде (pH 3), что важно для получения кислого куба. Различие в физ. и хим. свойствах у лейкосоединений, получаемых с гидросульфитом и ронгалитом, объясняется тем, что в последнем случае восстанавливается меньшее кол-во кетогрупп. Приведен ряд рецептов крашения по ронгалитному способу хлопка и вискозы, а также дайнела и дакрона. Дан список красителей, обеспечивающих удовлетворительные результаты по ронгалитному методу крашения. О. С.

10858. Изучение однотонного крашения смешанных тканей из ацетатного и вискозного волокон. I. Крашение ацетатного волокна ацетатными красителями. Мацуда, Адати, Мацутани (アセテート一ビスコース混紡織物同色染の研究.第1報. アセテート用染料に依るアセテートの染色.松田義朗,足立毅,松谷司郎),織維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 4, 189—192 (япон.; резюме англ.)

Ткани из блестящего филаментарного ацетатного волокна окрашивали дисперсными красителями и окраски анализировали с помощью спектрофотометра. Установлено, что интенсивность окрасок выше при высокой т-ре крашения (90°), чем при низкой (70°). В случае однородного красителя чистота окраски увеличивается с повышением т-ры, для смешанных же красителей преобладание окраски той или иной длины волны зависит от условий крашения. О. С.

10859. Повышение способности полиэфирных волокон к окрашиванию. Сомерс (Improving the dyeing properties of polyester fibres. Somers J. A.), Brit. Rayon and Silk J., 1954, **30**, № 357, 56—57 (англ.)

Окрашивание терилена затрудняется компактностью его структуры, но при погружении терилена в р-р хлористого сульфурила (SO_2Cl_2) при комнатной т-ре в течение 1—15 мин. он приобретает повышенное сродство к красителям для ацетатного волокна, возрастающее примерно пропорционально продолжительности обработки. При более высоких значениях т-ры действие SO_2Cl_2 еще усиливается. Так же действуют конц. р-ры неорганич. солей, анионы которых способны гидратироваться, напр. NaSCN, $Ca(SCN)_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$. Добавление LiBr к р-рам $ZnCl_2$ сильно увеличивает действие последних. Сильно действуют щел. р-ры, напр. Na_2S, но они могут повреждать волокно, вследствие чего продолжительность обработки ими не должна превышать 15—30 сек. О. С.

10860. Крашение и отделка тканей из полиакрилонитрильного волокна в полотне. Мюллер (Stückfärberei und Ausrüstung von Polyacrylnitrilgeweben. Müller Joachim), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 9, 1006—1012 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Помимо крашения под давлением при т-ре >100° для тканей из полиакрилонитрильного волокна, применимы следующие методы: пропитывание р-рами индигозолей (или антразолей) с последующей сушкой, запариванием под давлением и проявлением в нитритной ванне; крашение целлитоновыми красителями и астразонами; крашение в присутствии ионов Cu^+ с запариванием при 110—115°; крашение органофильными, не растворимыми в воде солями сернокислых эфиров лейкосоединений (полученными с помощью различных органич. оснований) в присутствии эмульгаторов типа эмульфора; применение U-красителей BASF (окисляющихся ароматич. аминов). В отделке проводятся: фиксация запариванием или нагреванием ½—1 *м* при 180°, гидрофобная пропитка фоботексом, силиконо-каучуковой дисперсией, де-цетексом и др., антистатич. обработка для предупреждения образования электростатич. зарядов. Л. Б.

10861. Крашение и отделка орлона. Бидл (Dyeing and finishing of «Orlon». Beadle J. L.), Hosiery Times, 1954, **27**, № 306, 71—72 (англ.)

Фирма Дюпон выпустила спец. основные красители для орлона под названием севронов, обеспечивающие высокую прочность окраски к свету и к мокрым обработкам. Предварительно материал промывают с помощью неионогенных вспомогательных в-в; красят при 70° в присутствии 0,7% CH_3COOH, 0,5% капрациловой выравнивающей соли (неионогенное алифатич. в-во) и 0,3% CH_3COONa, предохраняющего от

изменения оттенка при последующем прессовании. Для светлых оттенков рекомендуется добавлять также задерживающее в-во — ретардер LAN. Севроны можно применять и при крашении смесей орлона с шерстью по одованному способу: сначала окрашивают шерсть кислотными или хромовыми красителями при 80°, затем в ванну добавляют севроны и повышают т-ру до кипения для закрашивания орлона. Филаментарный орлон окрашивается труднее, чем штапельное волокно, и требует повышения т-ры до 110—120°. Обработки по стабилизации размеров для орлона не требуется, т. к. усадка его очень мала (~2% при кипении сравнительно с 8—12% для найлона). О. С.

10862. Современное состояние фильмпечати. II. Бернарди (Der heutige Stand der Koloristik im Filmdruck II. Bernardy Gustav), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 1, 53—58 (нем.)

Обзор работ по применению для печатания по способу с сетчатыми шаблонами красителей: образующихся на волокне в результате окислительного процесса, фталогенов, рапидогенов, кубозолей, кубовых, протравных, основных и прямых — на вискозном волокне; дисперсных, целлитоновых и др.— на ацетатном волокне, найлоне и перлоне; кислотнохромовых, прямых, кубовых и основных — на натуральном шелке; кислотных металлсодержащих — на шерсти. Библ. 13 назв. Сообщение I РЖХим, 1955, 44367. О. С.

10863. Современные методы химической обработки тканей. Нотарбартоло (Moderni trattamenti chimici dei tessili. Notarbartolo Luigi), Fibre e colori, 1954, **4**, № 9, 339—342 (итал.)

Обзор по вопросу о хим. обработках, придающих текстильным изделиям улучшенные свойства (несминаемость, малоусадочность и др.). З. Б.

10864. Вопросы устойчивости к действию температуры (прочности к утюжке) окрасок прямыми красителями в связи с расширением применения обработок по приданию несминаемости. Вагнер [Temperaturbeständigkeit (Bügelechtheit) substantiver Färbungen in der Perspektive der Hochveredlung (Knitterfrei-Ausrüstung). Wagner Georg], Melliand Textilber, 1954, **35**, № 12, 1369—1370 (нем.)

Наличие на подвергнутых обработке для придания несминаемости тканях из гидратцеллюлозных волокон карбомидных смол заметно влияет на прочность к утюжке окраски, изменения которой связаны с частичной потерей при нагревании кристаллизационной воды красителем и волокном и обратным ее поглощением при охлаждении. Присутствие на ткани полностью конденсированной смолы препятствует выделению влаги и этим способствует повышению прочности окраски к утюжке. Но, если в результате действия высокой т-ры (>200°) все же произошли изменения окраски, то смола затрудняет обратное восприятие влаги и возвращение окраски к исходному оттенку. Содержание в ткани продуктов неполной конденсации смол приводит к образованию при дальнейшей конденсации под действием утюжки различных побочных продуктов, взаимодействующих с красителем химически и вызывающих изменение оттенков окраски. При этом обычно сначала происходит более быстрый процесс выделения влаги, обусловливающий изменения исходной окраски, а вслед за ним отстающий во времени процесс дополнительной конденсации с образованием на ткани пленки из смолы. В результате создавшиеся изменения оттенка окраски делаются стабильными. В связи с этим получение окрасок, отвечающих предъявляемым требованиям в части прочности к утюжке, возможно лишь при использовании ограниченного числа красителей определенных марок (80 и 30 красителей при испытаниях на прочность к утюжке соответственно при 150 и 220°). Е. Ф.

10865. Вспомогательные вещества в текстильной промышленности. Гассер (Kritische Betrachtungen über Textilhilfsmittel. Gasser Fritz), Textil Praxis, 1954, **9**, № 2, 186—190 (нем.)

Для возможности оценки эффективности моющих в-в предложена следующая методика испытания. Ткань загрязняют смесью равных частей олеина, оливкового масла и минер. масла с добавлением 5% растворимого в жирах пигмента церезкрасного G. 150 *г* этой смеси разбавляют ацетоном до 1 *л* и пропитывают ткань этим р-ром на плюсовке 2 раза. Затем ткань осторожно сушат, оставляют лежать 24 часа, после чего дважды обрабатывают горячей водой (80°) при модуле ванны 1 : 50 и промывают холодной проточной водой. Установлено, что свежее загрязнение ткани отмывается легче, но после 8 дней выдержки дальнейшего изменения в этой части не наблюдалось. По 1 *г* обработанной ткани помещают в стеклянные сосуды, содержащие по 50 *мл* 0,05%, 0,1%, 0,3% и 0,5%-ных р-ров моющего в-ва. Пробы нагревают на песчаной бане в течение 1 часа, поддерживая постоянство объема ванны добавлением воды. Затем образцы ткани вынимают, осторожно промывают горячей водой, промывную жидкость охлаждают, помещают в делительную воронку и взбалтывают с 30 *мл* бензина. Оранжево-красный р-р пигмента в бензине колориметрируют сравнительно с исходным раствором. О. С.

10866. Определение моющей способности текстильных вспомогательных веществ. II. Искусственные загрязнения. Гётте (Ermittlung des Waschvermögens von Textilhilfsmitteln. II. Testanschmutzungen. Götte Ernst), Melliand Textilber., 1954, **35**, № 5, 534—535 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Обзор методов искусств. загрязнения текстильных материалов для испытания моющей способности вспомогательных в-в. Библ. 51 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 50707. О. С.

10867. Проект текстильного стандарта № 25.— (Tentative textile standard № 25.—), J. Text. Inst., 1954, **45**, № 4, S18 — S26 (англ.)

Проект стандартной методики определения степени поврежденности хлопка, вискозы и ацетатцеллюлозы по показателям текучести их медно-аммиачных р-ров, основанный на работах ин-та Шерли. Измеряется текучесть р-ров, содержащих 0,5 *г* хлопка или 2,0 *г* искусств. волокна в 100 *мл* р-рителя, содержащего 15 ± 0,1 *г* Cu, 200 ± 5 *г* NH_4OH и менее 0,5 *г* HNO_3 в 1 *л*, при 20°. Текучесть $F = C \cdot d^{-1}(t - k/t)^{-1}$, где C — константа вискозиметра, определяемая по стандартной жидкости, d — уд. вес р-ра, t — время истечения р-ра. Поправка $K = 0{,}131\ Vt_1$, где 0,131 — коэфф. для р-ра глицерина в качестве стандартной жидкости (для фенилэтилового спирта коэфф. составляет 0,161), V — объем вискозиметра, t_1 — время истечения стандартной жидкости. Л. Б.

10868. Скоростной метод измерения краевого угла смачивания. Залькович Р. А., Текстильная пром-сть, 1954, № 4, 36—37

Упрощен способ вычисления краевого угла смачивания θ по величинам основания проекции капли воды $2r$ (нанесенной на испытуемую поверхность) и ее высоты h, путем применения графиков и таблицы углов θ для значений $2r/h$ от 229,21 до 1,000. Вычисления могут быть выполнены также по ф-лам $\cos\theta = [(2r/h)^2 - 4] / [(2r/h)^2 + 4]$ для $\theta < 90°$ и $\cos\theta = (r - h)/r$ для $\theta > 90°$. Л. Б.

10869. Причина изменчивости эфирных вытяжек из шерсти и шерстяной ленты, промытых мылом. Велдсман, Палмер (On the cause of the variability of ether extracts of soap-scoured wool and top. Veldsman D. P., Palmer R. C.), J. Text. Inst., 1955, **46**, № 4, P286—P289 (англ.)

В различных лабораториях получаются различные результаты эфирных вытяжек из шерсти и шерстяных лент, промытых мылом. Авторы считают, что вес получаемого экстракта зависит от кол-ва содержащейся воды в экстрагируемой шерсти и продолжительности ее действия в аппарате Сокслета. Вода гидролизует оставшееся мыло в шерсти в свободную жирную к-ту, которая экстрагируется вместе с жиром шерсти и соответственно изменяет показания эфирной вытяжки. Авторы обосновывают свою теорию эксперим. данными (РЖХим, 1955, 10499). Результаты экспериментов показывают: эфирная вытяжка от влажной шерсти выше, чем от абсолютно сухой; избыток экстракта, вероятно, состоит из свободной жирной к-ты; избыток экстракта увеличивается с увеличением времени экстрагирования. Если же шерсть экстрагируется быстро, то влажность не оказывает большого влияния. А. С.

10870. Количественный спектрографический анализ металлов, содержащихся в текстильных материалах. Блок, Куок (Quantitative spectrographic analyses of metallic elements in textile materials. Block Louis C., Kwok David C. W.), Text. Res. J., 1954, № 11, 990—999 (англ.)

Четыре метода колич. спектрального эмиссионного анализа металлов (Fe, Co): 1) метод внутреннего стандарта, 2) модификация 1-го метода; 3) применение логарифмич. сектора; 4) аддитивный метод,— использованы для определения названных элементов золы после сжигания содержащих их текстильных материалов. Смесь золы с порошком графита помещалась в углублении анодного графитового электрода и возгонялась в пламени 5-амперной дуги постоянного тока перед щелью спектрографа. Полученный на фотопластинке линейчатый спектр (экспозиция 5—18 сек.) фотометрировался с помощью нерегистрирующего микрофотометра. Результаты, полученные всеми методами при определении Fe, аналогичны. Технически более удобен 3-й метод: в течение 1 часа выполняется до 20 определений. Л. Б.

10871. Необходимость автоматического регулирования процессов на отделочной фабрике. Вальтер (In the finishing plant, automatic process control is now a must! Walter Leo), Text. Bull., 1954, 80, № 8, 74—79 (англ.)

Популярный обзор конструкций и схем установки контролирующих и регулирующих приборов на машинах отделочных фабрик. Л. Б.

10872 П. Способ получения прядомых лубяных волокон (Verfahren für das Gewinnen von spinnbaren Bastfasern) [Jacobus Nolten]. Пат. ГФР 922786, 24.01.55 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 3, 293 (нем.)]

Материал после трепания (без мочки) обрабатывают щелочью и после удаления щелочи мокрую массу экстрагируют смешивающимся с водой низкокипящим органич. р-рителем (метанолом, ацетоном), который затем испаряется. П. Ч.

10873 П. Способ удаления минерального масла с растительных волокон. Оливер (Process of removing mineral oil from vegetable fibers. Oliver Ralph R.) [Lockport Mills, Inc.]. Канад. пат. 507208, 9.11.54

Для удаления минер. масла с растительных волокон материал замачивают в воде, удаляют избыток воды до содержания ~45—55% от веса сухого волокна и подвергают действию тока воздуха, нагретого до 120—160° (не выше); при этом минер. масло и часть воды улетучиваются. После доведения содержания воды в материале до ~30% через него продолжают пропускать ток нагретого воздуха (90—120°) до уменьшения содержания влаги до ~15%, а затем проводят дальнейшее высушивание при т-ре ниже т-ры кипения воды. Для одновременного придания материалу огнестойкости добавляют в пропитывающую жидкость соответствующие вещества. О. С.

10874 П. Способ беления текстильных изделий. Сейб, Фостер, Клейтон (Method of bleaching textiles. Seyb Leslie P., Foster James L., Clayton Howard D.) [Diamond Alkali Co.]. Канад. пат. 500681, 16.03.54

Патентуется непрерывный способ беления хлопчатобумажных материалов, предусматривающий их последовательный пропуск через ряд применяемых р-ров с промежуточным выдерживанием в компенсаторах, напр., при следующем чередовании: 1) пропитывание в р-ре гипохлорита с конц-ией активного хлора 0,3—4,5 *г/л* при pH 7—9,5 с добавкой смачивателя; 2) компенсатор; 3) промывка водой; 4) пропуск через р-р NaOH с конц-ией 0,5—3%; 5) компенсатор; 6) промывка водой; 7) обработка к-той; 8) промывка; 9) вторичное пропитывание р-ром гипохлорита с конц-ией активного хлора 0,3—4,5 *г/л* при pH 7—9,5; 10) компенсатор; 11) промывка водой; 12) антихлорирующая обработка; 13) промывка водой. Продолжительность замачивания ткани в каждом р-ре ~1 мин., а выдерживания в компенсаторе >60 мин. О. С.

10875 П. Беление полиамидных волокон (Bleaching polyamides) [N. V. Onderzoekingsintituut Research]. Австрал. пат. 158953, 7.10.54

Патентуется способ беления текстильных материалов из полиамидных волокон, отличающийся тем, что сначала проводится обработка р-ром гипохлорита, а затем восстановителем при т-ре выше 80°. О. С.

10876 П. Беление целлюлозных материалов (Bleaching cellulosic material) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Австрал. пат. 159264, 28.10.54

Патентуется способ беления целлюлозных материалов действием горячих водн. р-ров хлорита щел. или щел.-зем. металла, отличающийся тем, что хлоритная обработка производится в 2 или большее число циклов, каждый из которых состоит из обработки хлоритом и промывки щелочью. О. С.

10877 П. Способ обесцвечивания или осветления окраски текстильных изделий (Process for stripping or lightening dyeings) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 718010. 3.11.54 [J. Text. Inst., 1955, 46, № 2, A102 (англ.)]

Патентуется способ сгонки красителя с окрашенного азотсодержащего волокна, напр. шерсти, отличающийся применением р-ра, содержащего продукт р-ции 4 молей α,β-окиси алкена с 1 молем органич. соединения, содержащего не менее одной основной первичной или вторичной аминогруппы или основную третичную аминогруппу, а также спиртовую оксигруппу, или соединения, полученного введением в названные амины цепей полигликолевого эфира с соответствующим числом эфирных групп или представляющего соль четвертичного аммониевого основания таких продуктов реакции. Е. Т.

10878 П. Способ и аппарат для карбонизации шерсти, тряпья. Фенне (Verfahren und Einrichtung zum Carbonisieren von Wolle, Lumpen u dgl. Fenne Helmut) [Fa. H. Schirp]. Пат. ГФР 886952, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1861 (нем.)]

Пары HCl после карбонизации отсасывают из барабана вентилятором и (после предварительной очистки действием центробежного пылеотделителя) улавливают мокрым способом, напр. путем пропуска через орошаемый водой слой кокса. О. С.

10879 П. Способ крашения и методика составления рецептов крашения (Method of dyeing and a device for use in making up dye recipes) [Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek Ten Bohoeve Van Nijverheld Handel en

Verkeer]. Англ. пат. 693356, 1.07.53 [Dyer, 1953, **110**, № 7, 482 (англ.)]

См. также РЖХим, 1955, 47329.

10880 П. Способ крашения и печатания целлюлозных материалов (Procédé pour la teinture et l'impression de matières cellulosiques et solutions et préparations tinctoriales pour sa réalisation) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1067497, 16.06.54 [Chimie et Industrie, 1954, **72**, № 5, 987 (франц.)]

Патентуется способ крашения или печатания целлюлозных материалов, предусматривающий введение в нейтр. или щел. красильную ванну или печатную краску прямых красителей, в которых один из металлов с ат номером 27—29 комплексно связан не менее чем с одной *o*-окси-*o'*-карбоксиазогруппой алифатич. α-аминокарбоновой к-ты и с анионами, содержащими P, производными фосфорных к-т состава $H_{m+2}P_mO_{3m+1}$, где m — целое число не менее 2. О. С.

10881 П. Способ крашения растительных волокон (Procédé pour la teinture de fibres végétales) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1055712, 22.02.54 [Ind. text., 1954, № 810, 376 (франц.)]

Известно, что можно окрашивать растительные волокна полидисульфидами фталоцианинов (I) по способу крашения сернистыми красителями, растворяя сначала эти красители в Na_2S и обрабатывая волокна получаемыми р-рами. Найдено, что те **I**, которые фиксируют амины или содержат многовалентные металлы (в частности, дисульфиды фталоцианина кобальта), можно восстанавливать щел. р-рами $Na_2S_2O_4$ и красить растительные волокна в полученном кубе. Восстановление и крашение проводят по способам, обычным для кубовых красителей. **I**, пригодные для указанных целей, могут быть получены по известному для них способу, напр. путем восстановления Zn или Fe из хлоридов соответствующих сульфокислот **I** в кислом р-ре или обработки пятисернистым фосфором с последующим окислением полученных сульфгидратов, напр. на воздухе. Полученный окраски от зеленовато-синего до зеленого цвета прочны к свету и стирке. О. С.

10882 П. Способ повышения прочности окрасок к стирке (Procédé permettant d'améliorer la solidité des teintures au lavage) [Cassela Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1056239, 25.02.54 [Ind. text., 1954, № 810, 376 (франц.)]

Для предотвращения снижения прочности к стирке окрасок кубовыми и сернистыми красителями под действием восстановителей, напр. аппрета, содержащего декстрин, и устранения образования вследствие этого в процессе стирки пятен на волокнистых материалах окрашенные изделия обрабатывают р-рами пералкилированных полиалкиленполиаминов (I) и сульфокислот ароматич. нитросоединений (II). Обработка в отдельности **I** дает лишь незначительное повышение прочности окрасок к стирке, а обработка **II** не дает никаких результатов. О. С.

10883 П. Способ крашения текстильных материалов. Олпин, Стэнли (Process for the colouration of textile materials. Olpin Henry C., Stanley Edmund) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 504368, 13.07.54

Для окраски текстильного материала из органич. производных целлюлозы (напр., из ацетатного волокна) кубовыми красителями его обрабатывают лейкосоединением кубового красителя в водн. среде, содержащей смешивающееся с водой органич. основание, способствующее повышению набухания производного целлюлозы, сравнительно с наблюдаемым в воде. Для этой цели берут, напр., пиридин и диацетоновый спирт в кол-вах соответственно 2—5% и 15—40% от веса жидких ингредиентов среды. Затем промывают материал и окисляют лейкосоединение на волокне. О. С.

10884 П. Крашение текстильных материалов. Олпин, Джэксон (Colouration of textile materials. Olpin Henry C., Jackson Tom) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 506701, 19.10.54

Способ крашения текстильных материалов из эфиров целлюлозы. напр. ацетатного волокна, состоит в механич. пропитывании или плюсовании их р-ром красителя (напр., кислотного) в смеси воды, алифатич. одноатомного спирта, содержащего до 5 атомов C (напр., спирта в кол-ве 55—75% смеси его с водой), и тиоцианата (напр., тиоцианата аммония) с последующим запариванием пропитанного материала. О. С.

10885 П. Крашение полиэфирных волокон (Dyeing polyester yarns) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 152439, 152313, 152312, 152311, 30.07.53

Для повышения сродства к дисперсным красителям, применяемым для ацетатного шелка, волокна, пряжу и ткани из синтетич. линейных полиэфиров, полученных из гликолей ф-лы $HO(CH_2)_nOH$ (n — целое число от 2 до 10) и терефталевой к-ты, обрабатывают водн. р-ром (в порядке указанных пат.) $ZnCl_2$, хлористым сульфурилом, водн. р-рами LiBr или смеси LiBr с $ZnCl_2$. О. С.

10886 П. Способ крашения волокон из поливинилхлорида и его сополимеров (Procédé de teinture d'articles obtenus à partir de chlorure de polyvinile ou de copolymères dérivant du chlorure de vinyle et articles ainsi teints) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1069902, 13.07.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 231 (франц.)]

Патентуется способ крашения волокон из поливинилхлорида, перхлорированного поливинилхлорида, ацетохлорида поливинила или сополимеров хлорвинила и акрилонитрила дисперсными красителями, отличающийся введением в красильную ванну водн. суспензии галоидопроизводных бензола, напр.: хлорбензола, бромбензола, *o*-дихлорбензола, *n*-хлортолуола, 2,6-дибромтолуола, 5-хлор-3-нитротолуола или смесей *o*- и *n*-хлортолуолов, при 60° в отсутствие в-в, вызывающих набухание. О. С.

10887 П. Приспособление для крашения и других обработок текстильных материалов в закрытых аппаратах при температуре свыше 100° (Vorrichtung zum Naßbehandeln, z. B. zum Färben, von Textilgut in geschlossenen Behältern mit über 100° erhitzter Flotte) [H. Krantz]. Пат. ГФР 923783, 21.02.55 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 5, 504 (нем.)]

Патентуется приспособление для крашения текстильных материалов в закрытых аппаратах при т-ре>100°, отличающееся наличием емкости, внутри которой выделяемый из р-ра пар образует эластичную паровую подушку и которая расположена на пути двухсторонней циркуляции р-ра создаваемой ротационным насосом. Участки поступления и вытекания р-ра отделены в емкости таким образом, что поступающий сюда р-р до выхода должен обязательно пройти через нагревательное приспособление и пространство паровой подушки. В связи с этим подающая р-р труба подводится в пространство паровой подушки, а нагревающее приспособление располагается либо в подающем р-р трубопроводе непосредственно в участке, прилегающем к емкости, либо в пространстве паровой подушки. Е. Ф.

10888 П. Усовершенствованный способ обработки тканей и других материалов. Ханней (織物及び類似材料の染色又はその他の處理方法に關する改良. ハンネイ), [R. S. A., Stand. fast Dyers Printers Ltd] Япон. пат. 139, 14.01.53

В целях предупреждения образования на поверхности ванны грязного осадка при пропуске через ванну с расплавленным металлом (при т-ре ниже 100°) ткани,

обработанной р-рами с содержанием бисульфита, предлагается вводить в применяемые р-ры добавку окислителя замедлителя. Л. Л.

10889 П. **Состав для окраски и расцветки текстильных изделий. Фордемуолт** (Textile coloring and decorating composition. Fordemwalt Frederick) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 501067, 30.03.54

Предложена устойчивая печатная краска, имеющая вязкость в 10—100 *пуаз* и содержащая кубовый краситель, распределенный в связующем. Связующее представляет собой эмульсию типа вода в масле, водн. внутренняя фаза которой содержит растворимые в воде электролиты, напр.: а) некоторые гидроокиси и карбонаты щел. металлов и их смеси, б) соль формальдегидсульфоксилата, в) соль сульфоната лигнина. Внешняя масляная фаза, составляющая 10—60% от веса печатной краски, представляет собой жидкий углеводород с низкой вязкостью, перегоняющийся при 80—400° и содержащий растворенную в нем в кол-ве 4—8% (от веса масла) сиккативную термоотверждаемую алкидную смолу. О. С.

10890 П. **Состав для расцветки тканей. Бут** (Textile-decorating compositions. Booth Arthur) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2691005, 5.10.54

Патентуется состав для расцветки тканей, содержащий непрерывную органич. фазу из летучего органич. в-ва, не смешивающегося с водой, и диспергированный окрашенный, не растворимый в воде пигмент и воду с диспергированным в ней не растворимым ни в указанной органич. жидкости, ни в воде линейным, резиноподобным диолефиновым полимером, пригодным для закрепления пигмента на ткани и улучшения прочности окраски к трению. О. С.

10891 П. **Препараты кубовых красителей для печатания по текстильным материалам. Керт** (Zum Textildruck geeignete Küpenfarbstoff-Präparate. Kerth Max) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ГФР 884187, 23.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 7, 1600 (нем.)]

Патентуются препараты кубовых красителей для печатания по текстильным материалам, отличающиеся содержанием, наряду с обычными для печатных красок компонентами соединений бора, напр. H_3BO_3, $H_2B_4O_7$, HBO_2, HBO_3, и их солей, напр. $Na_2B_4O_7$, эфиров борной к-ты и смешанных солей H_3BO_4, напр. Mg-боро-цитрата, и водорастворимых силикатов, напр. растворимого стекла. О. С.

10892 П. **Способ проявления набивок кубовыми красителями** (Procédé pour le traitement complémentaire de tissus textiles imprimés, notamment de tissus imprimés à la cuve) [Firma Artos Docteur-Ingenieur Meier-Windhorst K. G.]. Франц. пат. 1068999, 2.07.54 [Teintex, 1955, 20, № 3, 231 (франц.)]

Для проявления набивок кубовыми красителями ткань непосредственно после печатания, без промежуточной сушки непрерывно пропускают в запарной аппарат для восстановления и фиксирования красителя и затем окисляют, ускоряя, в случае надобности, фиксирование продуванием паров воды через ткань. О. С.

10893 П. **Способ получения нерастворимых коричневых азокрасителей на волокне. Зейденфаден, Кирст** (Verfahren zur Erzeugung unlöslicher brauner Azofarbstoffe auf der Faser. Seidenfaden Wilhelm, Kirst Werner) [Naphtol-Chemie Offenbach] Пат ГФР 884491, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954 125, № 20, 4491 (нем.)]

Получают красители из диазотированного 4-аминодифениламина (I) или продуктов его замещения и 1-ациламино-6-оксинафталинов по обычному способу Напр., пропитывают ткань щел. солью 1-ациламино-6-нафтолов, печатают для получения белых эффектов по коричневому фону на высушенной ткани кислые нелетучие в-ва, высушивают и проявляют диазотированным I. Для получения цветных эффектов можно наносить печатанием на пропитанную и высушенную ткань соли лейкоэфиров кубовых красителей в присутствии аммониевых солей нелетучих к-т $NaClO_3$ и NH_4VO_3 с последующими высушиванием, запариванием и проявлением диазотированным I. О. С.

10894 П. **Загустка для вытравного печатания. Ёсида** (拔染用印捺糊. 吉田善一郎. 日本カーリット株式會), Япон. пат. 145, 14.01.53

Предлагаемая загустка отличается содержанием, помимо соответствующего загустителя, хлорита, а также аммониевой соли минер. или органич. к-ты Эти добавки способствуют улучшению четкости рисунка, упрощению процесса, сохранению ткани от разрушения. Л. Л.

10895 П. **Способ нанесения металлических покрытий на ткани** (Procédé pour l'obtention de revêtements métallifères sur textiles) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1071689, 3.09.54 [Teintex, 1955, 20, № 4, 311, 313 (франц.)]

Патентуется способ нанесения воздухопроницаемых металлич. покрытий на ткани из природных или синтетич. волокон путем обработки р-ром или дисперсией пленкообразующих полимеров, как, напр., полиакриловых эфиров, поливинилов, полиакрилонитрила, полистирола или полибутадиена, содержащих металлич. порошок, напр., алюминия, а также парафин, церезин, высшие жирные к-ты или монтан-воск. С. Б.

10896 П. **Способ изготовления узорчатого бархата с цветным рисунком. Ёсимото** (二色以上の紋天鵞絨織物製造法. 吉本茂雄) [京都織物株式會社], Япон. пат. 441, 2.02.53

Гладкая бархатная ткань, основа которой состоит из белковых, а ворс из целлюлозных волокон, после подготовительных операций и крашения подвергается печатанию в 2 (или более) прохода. В состав печатной краски вводят обесцвечивающий реагент, пигмент и смесь поливинилацетата с поливиниловым спиртом в виде эмульсии. После высушивания на ткань путем печатания наносится в составе печатной краски к-та или соль, выделяющая при разложении к-ту, способную вызывать разрушение целлюлозного волокна. Затем проводятся высушивание и термич. обработка, после чего на поверхности ткани образуется узор, создаваемый нанесенным цветным рисунком, а также местным разрушением ворса в соответствующих участках, подвергнутых карбонизации. Л. М.

10897 П. **Сетчатый шаблон для печатания на текстильных и других материалах и способ его производства** (Cadre à écran pour impression de surfaces textiles et similaires, ainsi que son procédé de fabrication) [Grasser and Co., A.-G.]. Франц. пат. 1035477, 20.08.53 [Bull. Inst. text. France, 1954, № 45, 167 (франц.)]

Патентуется способ произ-ва шаблонов или трафаретов для воспроизводства всевозможных рисунков с оттенками, напр. фотографий или многоцветных копий, отличающийся тем, что промежутки между металлич. нитями или другими элементами сетчатого экрана, являющимися проводниками электрич. тока, частично или полностью заполняют осаждаемым в-вом при пропускании тока через гальванич. ванну в точном соответствии с копируемым рисунком. О. С.

10898 П. **Способ пропитки целлюлозных текстильных материалов** (Procédé pour l'obtention d'imprégnations de textiles en cellulose) [Badische Anilin et Soda-Fabrik]. Франц. пат 1046511, 7.07.53 [Ind. text., 1954, № 810, 376—377 (франц.)]

Известно, что можно пропитывать целлюлозные текстильные материалы соединениями с низким мол. весом, содержащими N и метилольные группы. В основе этих соединений лежат группы: —C(=O)NHCH$_2$OH или —C(=N—)NHCH$_2$OH. В присутствии к-т или солей, выделяющих при нагревании к-ты, эти соединения при достаточно высокой т-ре образуют смолообразные высокомолекулярные продукты конденсации; метилольные группы при этом реагируют либо с атомами H, находящимися при N, либо между собой, выделяя воду и образуя метиленовые мостики. Можно придать изделиям из природных целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон свойства несминаемости и водоупорности, если их обработать одновременно метилольными соединениями с низким мол. весом, содержащими N, молекула которых содержит одну или несколько групп — C(= X)NRCH$_2$OH (X — O, S или N и R — алкил или арил, представляющие собой углеводородные цепи или кольца, включающие гетероатомы), и соединениями, содержащими два или несколько атомов H, способными реагировать в присутствии к-т или в-в, выделяющих к-ты при нагревании. Применяют, напр., диметилдиметилолмочевину, дифенилдиметилолмочевину, тетраметилолацетилендимочевину и трифенилтриметилолмеламин одновременно с полифункциональными в-вами, содержащими реакционноспособные атомы H. Таковы, напр., этиленгликоль, тиодигликоль, бутандиол и бутантриол, резорцин, гексантриол, гексаметиленди- и триамины, этаноламины и холин. В смесь вводят в-ва в таких молекулярных соотношениях, чтобы имелся избыток свободных метилольных групп для последующего осуществления р-ции полученного продукта конденсации с OH-группами целлюлозы. Текстильный материал пропитывают р-ром, сушат при ~70° и выдерживают короткое время при высокой т-ре (130—140°). Обработанные по этому способу ткани отличаются высокой несминаемостью, малоусадочностью, прочностью в мокром состоянии и меньше набухают. Они не имеют неприятного запаха ни в процессе обработки, ни после него. Для получения водоотталкивающего эффекта ткань пропитывают р-ром, в который добавлена эмульсия парафина или воска, сушат при 70°, затем каландрируют при ~120° под высоким давлением (с глажением между валами или без него) и нагревают 5—10 мин. при 130—140°. Получается устойчивый к воде блестящий аппрет «Шинтц». О. С.

10899 П. Способ облагораживания текстильных материалов. Цервек, Келлер, Сальковский (Verfahren zur Veredlung von Textilien. Zerweck Werner, Keller Karl, Salkowski Heinrich) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ГФР 880741, 25.06.53 [Textil-Praxis. 1953, **8**, № 12, 1091 (нем.)]

Предлагается вариант описанного в патенте 857337 способа облагораживания текстильных материалов с помощью продуктов конденсации аминотриазинформальдегида, основанный на применении продуктов конденсации формальдегида с такими 2,6-диамино-1, 3, 5-триазинами, которые содержат в положении 4 водород, алкильную (не замещенную алкоксигруппой) или арильную группы. Е. Ф.

10900 П. Улучшение свойств изделий из гидрофильных нецеллюлозных полимеров (Procédé d'amélioration des propriétés d'objets contenant des polymères hydrophiles non cellulosiques) [The Bradford Dyers Association, Ltd]. Франц. пат. 1047196, 11.12.53 [Teintex, 1954, **19**, № 7, 555—557 (франц.)]

Патентуется способ обработки волокон (и изделий из них), состоящих из гидрофильных нецеллюлозных полимеров (виниловых, метакриловых, акрилонитриловых, протеиновых, альгинатных), для придания им улучшенных свойств, предусматривающий нанесение на них продукта р-ции щел. бисульфита с изоцианатом (напр., ароматич. монофункциональным изоцианатом или алифатич. моно- или тризамещенным изоцианатом с содержанием в алифатич. цепи ≤6 атомов C или алифатич. бифункциональным изоцианатом с содержанием в алифатич. цепи ≤10 атомов C). Далее проводится нагревание предпочтительно в присутствии какого-либо амида, амидина или аминотриазина и вспомогательных в-в. Указанная обработка стабилизирует размеры текстильных изделий и придает различным синтетич. волокнам способность окрашиваться кислотными и хромовыми красителями. А. Л.

10901 П. Усовершенствованный способ обработки лент (Perfectionnements aux procédés de traitement des rubans) [Ets J. v. Schneider]. Франц. пат. 1066768, 9.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 2, 141 (франц.)]

Патентуется способ уменьшения усадки лент из природных или искусств. волокон, отличающийся применением обработки р-ром продукта, выпускаемого фирмой «S-tè Sandoz» под названием «Finish EN», придающего также свойство несминаемости, а затем р-ром борной к-ты. Далее проводят сушку и термич. обработку при 100—180°. А. Л.

10902 П. Обработка шерсти мононадсерной кислотой для придания малоусадочности. Фелл (Permonosulfuric acid treatment of wool, for shrink resistance. Fell Eric Tom) [Stevenson (Dyers) Ltd]. Пат. США 2701178, 1.02.55

Патентуется метод обработки материалов, содержащих шерсть, для уменьшения способности шерсти свойлачиваться и давать усадку при промывке в водн. р-рах, заключающийся в действии р-ра в-ва из группы мононадсерной к-ты и ее солей при значениях pH ниже 2 или в пределах 7—11,2. Е. Т.

10903 П. Обработка шерсти для снижения усадки в водных растворах. Фелл (Treatment of wool to reduce its tendency to shrink in aqueous Liquids. Fell E. T.) [Stevensons (Dyers), Ltd]. Англ. пат. 716806,13.10.54 [Dyer, 1955, **113**, № 4, 296—297(англ.)]

Видоизменение предложенного англ. пат. 692258 способа (см. также пред. реф. 18902), при котором отпадает необходимость добавки в пропитывающий р-р большого кол-ва H$_2$SO$_4$ и процесс сводится к обработке водн. р-ром мононадсерной к-ты или ее солей при pH < 8 и водн. р-ром или дисперсией солей сернистой к-ты или соединений, образующих такие соли в р-рах. Пример: на промытое, сухое чистошерстяное трикотажное полотно наносится плюсованием при 35° р-р, содержащий 80 ч. 10-ной мононадсерной к-ты, 1 ч. сульфированного жирного спирта (смачиватель) и 130 ч. воды. Добавкой H$_2$SO$_4$ pH р-ра доводится до 0,3. Остаточное содержание р-ра в полотне после отжима 60%. После пребывания ~10 сек. на воздухе полотно погружают на 6 сек. в р-р 100 ч. кристаллич. NaHSO$_3$ в 1000 ч. воды при т-ре 35° и хорошо промывают. Е. Т.

10904 П. Способ облагораживания волокнистых материалов. Розенберг, Шюрман, Бестьян (Verfahren zur Veredelung von Faserstoffen. Rosenberg Guido v., Schürmann Max-Otto, Bestian Herbert) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G.)]. Пат. ГФР 880740, 25.06.53 [Textil-Praxis, 1953, **8**, № 12, 1091 (нем.)]

Волокна обрабатывают производными этиленимина, соответствующими ф-лам:(CH$_2$)$_2$NXR или (CH$_2$)$_2$NXR'-XN(CH$_2$)$_2$, где X — это — CO —, — CH$_2$O — или SO$_2$-группы, R — алкильный, циклоалкильный, арильный, аралкильный остаток, R' — алкиленовый или ариленовый остаток. После пропитывания проводится полимеризация этих в-в на волокне. Е. Ф.

10905 П. Способ получения продуктов конденсации. Ширм (Verfahren zur Herstellung von Kondensations-

produkten. Schirm Erik) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ГФР 877758, 877759, 26.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3613 (нем.)]

Конденсируют сульфитные щелока с ароматич. сульфамидами и альдегидами или соответствующими сульфамидметилольными соединениями или эфирами их с галогенводородными к-тами при pH 7—8. Вместо сульфитных щелоков или лигнинсульфокислот можно применять другие, способные алкилироваться органич. соединения, содержащие гидрофилизирующие группы. Примеры: сульфитцеллюлозный экстракт с бензол-*м*-дисульфамидом и 37%-ным CH_2O дают при 90—97° вязкий твердый желтокоричневый прозрачный дубитель; N-(диаминоцианюр)-метаниловокислый натрий, фенол-2,4,6-трисульфамид и 30%-ный CH_2O образуют водорастворимую смолу; *м,м'*-диуреидодибензолдисульфимид, нафталин-1,3,5-трисульфамид и CH_2O дают твердую водорастворимую смолу. Указанные продукты применяются в качестве дубителей, резервирующих в-в в крашении и печатании и для осаждения основных красителей. И. Э.

10906 П. Способ получения продуктов конденсации по типу бетаинов. Ортнер, Вагнер, Амende, Лёйпин (Verfahen zur Herstellung von betainartigen Kondensationsproducten. Orthner Ludwig, Wagner Hermann, Amende Joachim, Leupin Oscar) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius und Brüning] Пат. ГФР 902258, 21.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9887 (нем.)]

Продукты конденсации по типу бетаинов, применяемые в качестве текстильных вспомогательных в-в, получают из соединений, содержащих, по крайней мере, 2-галогенметильные группы на 1 атом O и (или) S, р-цией с α- или γ-аминокарбоновой к-той, с двузамещ. N-атомом, или с ее эфиром. Напр., внутреннюю бетаиновую соль 1,4-бутилен-*бис*-(оксиметилдиметиламмонийуксусной к-ты), $^{-}O_2CCH_2N^{+}(CH_3)CH_2O(CH_2)_4OCH_2$-$N^{+}(NH_3)_2 \cdot CH_2CO_2^{-}$ получают из бутан-1,4-диоль-*бис*-хлорметилового эфира и диметиламиноуксуснокислого калия. Аналогичные соединения получают из гексан-1,6-диоль-*бис*-хлорметилового эфира и диэтиламиноуксуснометилового эфира (I) с последующим омылением эфирной группы; из метилгександиола-1,6-*бис*-хлорметилового эфира и I; из *п*-ксилиленмеркаптан-*бис*-(хлорметилового эфира) и I. О. С.

10907 П. Водные дисперсии и методы их приготовления. Бернелл, Ло (Aqueous dispersions and methods of preparing the same. Burnell Maurice R., Loo William J., van Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 503404, 1.06.54

Патентуются составы и способы приготовления водн. дисперсии для обработки, придающей огнестойкость, хлопчатобумажным тканям и другим волокнистым материалам из природной и регенерированной целлюлозы или их смесей по следующим вариантам: 1. Дисперсии приготовляются из 15—35 вес.% воды и смеси: а) мелкораздробленных кислородсодержащих в-в из группы окислов Sn, Ti, Sb и Bi или их смесей; б) термопластичного в-ва, содержащего не менее 20 вес.% связанного галоида и способного расщепляться по связям углерод — галоид. Смесь из 1 ч. «а» и 0,6—20 ч. «б» диспергируют в воде, содержащей в) водорастворимую соль одной из фосфорных к-т (с 5-валентным фосфором) и г) водорастворимое азотсодержащее в-во (мочевина, биурет, цианат аммония, дицианимид аммония) или их смеси. На 1 ч. «в» (считая на H_3PO_4) берут 1—20 ч. «г», а суммарно на 1 ч. («а» + «б») вводят 0,2—8 ч. («в» + «г»). В дисперсию добавляют не менее 4 вес.% 28%-ного р-ра NH_4OH. 2. Компоненты «в» и «г» применяют в конц-иях насыщения при 60—70° совместно с «а», добавляя при т-ре < 82° 4—9% (от веса всей дисперсии) 28%-ного р-ра NH_4OH. Далее вводят при интенсивном размешивании (для быстрого охлаждения), сохраняя те же весовые соотношения, что и при способе 1, водн. дисперсию «б» и получают дисперсию, устойчивую в течение длительного срока. 3. 1 ч. фосфата моногуанидина и 2—6 ч. мочевины растворяют при 65° в таком объеме воды, чтобы получить насыщ. р-р: добавляют 4—9% р-ра NH_4OH (по предыдущему). В полученной смеси диспергируют остальные компоненты: тонкодисперсную Sb_2O_3 и продукт полимеризации винилхлорида (40 вес.% связанного хлора) в отношении 1 : 0,8—4. Весовое соотношение первой и второй смеси 1 : 1—3; дисперсия должна содержать 15—25% воды. Быстро охлаждают до 10—40°: получают устойчивую дисперсию, которая не выделяет осадка после разбавления водой (до содержания 50% сухого в-ва) в течение по меньшей мере 24 час. Л. Б.

10908 П. Состав, придающий тканям водоотталкивающие свойства. Мейлендер (Water-repelling composition. Mailander Norman G.) [S. C. Johnson and Son, Inc.]. Пат. США 2670303, 23.02.54

Патентуется р-р для придания тканям водоотталкивающих свойств, состоящий в основном из 1—10 вес.% нефтяных восков и полимеризованного октадецилвинилового эфира, 0,1—3% алкоксида Al и Zr, содержащего 3—18 атомов C, и летучего жидкого углеводородного р-рителя, который составляет преобладающую часть указанного раствора. О. С.

10909 П. Целлюлозные текстильные материалы, устойчивые к действию плесени. Мейер (Cellulosic textiles protected against mildew. Meyer Frederick J.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 501094, 30.03.54

Патентуются целлюлозные волокнистые материалы (напр., хлопчатобумажная ткань) отличающиеся устойчивостью к плесени. Защита от плесени достигается нанесением на материал ~1—5% 2,4-диоксибензофенона или его моно- и дихлорпроизводных, или его 4- и 5-метиланалогов, или смесей этих соединений. О. С.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ

10910. Новейшие исследования в области разработки безопасных взрывчатых веществ. Фрипиа (Recherches récentes sur les explosifs de sûreté. Fripiat J.), Rev. ind. minérale, 1955, **36**, № 621, 421—425 (франц.)

Основными направлениями в исследовании безопасных взрывчатых в-в за последние годы были: 1) разработка оболочек для покрытия ими патронов взрывчатых в-в. Наилучшие результаты дали оболочки, содержащие 23% NaCl, а также содержащие $NaHCO_3$ с добавкой 10% цемента или смеси 5% цемента и 5% Na_2SO_4; 2) разработка новых составов для изготовления взрывчатых в-в. Примером могут служить смеси (I, II, III), содержащие следующие компоненты: NH_4NO_3, нитроглицерин, KNO_3, $NaNO_3$, $NaHCO_3$, древесная мука, NaCl, шлаковая шерсть, инфузорная земля, тальк (соответственно в частях) I —, 15, —, —, 82, —, —, —, 2, 1; II 15, 17, —, 10, —, 5. 32, 20, 1. —; III —, 18, 10, —, 34,3, —, 34,3, 2,4, 1, —. Наилучшим является состав, не воспламеняющий газ при взрыве заряда весом в 3000 *г*. Приведены требования, которым должны удовлетворять взрывчатые в-ва при испытании их на безопасность в отношении гремучего газа и каменноугольной пыли. М. Ф.

10911. Поведение гексогена в его смесях с нитратом аммония и дициандиамидом. Брандимарте (Circa il comportamento del T_4 nelle miscele di scoppio tipo A. S. N. Brandimarte E.), Riv. marittima, Suppl. tech., 1953, 88—94 (итал.)

Исследовалась хим. стойкость по пробе Талиани смесей нитрата аммония и дициандиамида с гексогеном. Показано, что эта смесь обладает хорошей стойкостью, если только входящий в состав ее дициандиамид достаточно чист и не содержит щел. в-в, как, напр., окиси кальция. М. Ф.

10912. Исследование некоторых закономерностей процесса испарения сжиженных газов из оксиликвитных патронов. Жарков Б. Л., Тр. Всес. н.-и. ин-та неруд. пром-сти, 1955, № 1, 59—80

Исследовалось влияние различных факторов на процесс испарения сжиженных газов из оксиликвитных патронов, а именно: 1) материала поглотителя (влажности, размера частиц, величины удельной поверхности, теплопроводности, хим. природы материала); 2) внешней среды (скорости движения воздуха, т-ры окружающей среды); 3) диаметра патрона. Установлено, что скорость испарения практически не зависит ни от хим. природы поглотителя, ни от его структуры, ни от диаметра патрона. Высказано предположение о тождественности процесса испарения сжиженных газов из оксиликвитных патронов и процесса сушки сильно увлаженных материалов. М. Ф.

10913. Полярографическое поведение веществ, применяемых в качестве стабилизаторов бездымных порохов. Брандимарте (Il comportamento polarografico delle sostanze impiegate come stabiiizzanti delle polveri senza fume. Brandimarte E.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 5, 348—351 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Исследовано полярографич. поведение ряда в-в, применяемых в качестве стабилизаторов бездымных порохов. Установлено, что между полярографич. поведением этих в-в и их стабилизирующим действием имеется определенная зависимость. Показано, что исследованные в-ва по степени уменьшения их стабилизирующей способности можно расположить в следующем порядке: централит, дифениламин, вазелин с высоким бромным числом, дифенилуретан, этилфенилуретан, фенантрен. М. Ф.

10914 П. Безопасные взрывчатые вещества на основе нитрата аммония (Explosifs de sautage de sécurité au nitrate d'ammonium) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1042828, 4.11.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 2, 329 (франц.)]

Патентуются взрывчатые составы на основе нитрата аммония, содержащие хлористый натрий в качестве пламягасителя, с кажущейся плотностью, не превышающей 0,9 при запрессовке, под давлением 1,7 *ат*. Вместо NaCl можно применять каменную соль. М. Г.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

10915. Новые и нефармакопейные лекарственные средства.— (New and nonofficial remedies.—). J. Amer. Med. Assoc., 1954, 154, № 12, 1001—1002 (англ.)

Приведены структурные ф-лы, характер действия, применение, дозировка и испытание: фосфата гистамина, хлоргидрата тригексифенидила (артана), представляющего собой хлоргидрат 3-(1-пиперидил)-1-фенил-1-циклогексил-пропанола-1 и тестостерона. См. также РЖХим, 1954, 50722. Л. М.

10916. Исследование сербских глин с целью их применения в фармации. Туфегджич (Испитивање глина НР Србије у циљу примене у формацији. Туфегџић Н.), Гласник хемиског друштва, 1953, **18**, № 6—7, 455—459 (серб.; резюме англ.)

Испытывались различные сербские глины для применения в фармации. Найдено, что каолин «Швабинац» отвечает требованиям Югославской Фармакопеи II по цвету, силе адсорбции и хим. составу. Бентонит из рудника «Врдник» обладает выдающейся способностью к набуханию и гелеобразованию. Водн. суспензию бентонита, освобожденную от частичек угля, отбеливают 30%-ной H_2O_2 при нагревании, после чего удаляют воду, и сухой остаток измельчают и просеивают. И. Г.

10917. Упрощенный метод синтеза хлоромицетина.— (氯黴素簡化合成法研究成功), 科學通報, Кэсюэ тунбао, 1953, № 11, 99—100 (кит.)

Описаны результаты проверки упрощенного метода получения рацемата хлоромицетина (I) из хлоргидрата *n*-нитро-α-аминоацетофенона (II). Упрощенный метод заключается в р-ции II с хлорангидридом дихлоруксусной к-ты, оксиметилирования образующегося *n*-нитро- α-дихлорацетиламиноацетофенона и восстановления полученного таким путем *n*-нитро- α-дихлорацетиламино-β-оксипропиофенона в I. Общий выход I по упрощенному методу 26,5% теории, считая на II, а по первоначальному методу 18%. Б. Ч.

10918. Получение стрептомицина в тарелочных колоннах. Крамли, Ковач, Маткович, Натонек, Пулаи, Тураи (Herstellung von Streptomycin in Tellerkolonnen. Kramli A., Kovács A., Matkovics B., Natonek M., Pulay G., Turay P.), Acta biol. Acad. Sci. hung., 1954, **5**, № 1—2, 79—86 (нем.)

Для произ-ва стрептомицина в поверхностных культурах авторами была построена алюминиевая тарелочная колонна с тем, чтобы можно было изменять по желанию состав газа над культурой для получения оптимальных выходов. Было установлено, что наибольший выход стрептомицина (800—1200 *ед/мл*) достигается при парциальном давлении CO_2 в 6,15 *мм* рт. ст. При большем содержании CO_2 выход уменьшается. Применение колонных ферментеров делает возможным произ-во стрептомицина с поверхностными культурами, которые дают значительно лучшие результаты, чем с глубинными. Л. Ф.

10919. Определение бензатинпенициллина титрованием в неводном растворителе. Найт, Стивенсон (The assay of benzathine penicillin by titration in a non-aqueous solvent. Knight C., Stephenson W. H.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, **6**, № 12, 1002—1004 (англ.)

Описан метод колич. определения бензатинпенициллина (I) (N,N'-дибензилэтилендиамин-дибензилпенициллин) титрованием хлорной к-той (II) в ледяной уксусной к-те (III). Для определения чистоты I 500 *мг* его помещают в конич. колбу и растворяют в 70 *мл* III, содержащей 2% уксусного ангидрида. Титруют 0,1 н II в III в присутствии кристаллич. фиолетового. Содержание I определяют по ур-нию: % I=*мл* 0,1 н. II × 909,1 × 100/ *г* образца × 40.000. Активность в н. е./*мг*=проценту I × 1307. Л. М.

10920. Химическое исследование коры *Jatropha glandulifera* Roxb. Шет, Десаи (Chemical examination of the bark of *Jatropha glandulifera* Roxb. Sheth M. C., Desai C. M.), Sci. and Culture, 1954, **20**, № 5, 243—244 (англ.)

Экстракт коры *Jatropha glandulifera* Roxb. обладает эмульгирующим и гелеобразующим свойствами. Из спиртового экстракта коры получили 3 продукта: I— не растворим в воде, растворим в бзл., хлф и эфире; шелковистые иглы, т. пл. 83—86° (из спирта). II—глю-

коза. III — масло, в неомыляемой части которого присутствуют стерины, после омыления и подкисления представляет собой смесь к-т, ИЧ 87,3. При экстракции коры CCl_4 получают 2 в-ва: идентичное I и второе с ИЧ 88,8, видимо, идентичное III. Не растворимые в воде продукты обоих экстрактов после обработки спиртовым KOH, подкисления и многократной перекристаллизации выпавшего осадка из спирта, дают алифатич. соединение (IV) с т. пл. 84–87°, содержащее одну группу OH; т. пл. ацетилированного продукта 70°, а хлорпроизводного, полученного с $POCl_3 + PCl_5$, 64°. IV представляет, повидимому, мирициловый спирт. Такой же продукт был найден в *Jatropha curcas* Linn. Из III обоих экстрактов выделены две к-ты: миристиновая и стеариновая и жидкая к-та (V), которая после окисления $KMnO_4$ дала диоксистеариновую к-ту, т. пл. 122°. Возможно, что V представляет собой петрозелиновую к-ту. Из водн. экстракта коры также выделили глюкозу. Л. М.

10921. **О химических составных частях китайского лекарственного препарата я-дань-цзы — плодов** *Brucea javanica* (Linn.) Merr. **Часть I. Химический состав жирных масел. Чэнь Дэ-лунь** (**國產鴉膽子化學成分的研究(一). 固定油的成分測定. 陳德崙**), **藥學學報**, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. Sinica, 1954, 2, № 1, 47—56 (кит.; резюме англ.)

Состав предельных жирных к-т определен дробным осаждением р-ром $AgNO_3$, непредельных жирных к-т — фракционированием бромопроизводных. Первые содержали 66,94% арахиновой, 30,09% неидентифицированной и 2,96% капроновой к-т. Состав непредельных к-т: 99,25% олеиновой, 0,75% линоленовой и следы клупанодоновой. Из неомыляемого остатка выделен углеводород $C_{35}H_{72}$, т. пл. 61—63° и в смеси со следами парафина следы фитостерина, ацетилированное производное которого имеет т. пл. 104—106°. Г. В.

10922. **К вопросу о приготовлении настоев и отваров. Сообщение I. О приготовлении водных извлечений из листьев толокнянки, корня валерианы и спорыньи. Деднева А. Д.**, Аптеч. дело, 1954, **3**, № 6, 3–8

Установлено, что перемешивание при извлечении листьев толокнянки и корня валерианы не всегда необходимо; исследовались также влияние времени извлечения, кислотности среды и начальной т-ры при извлечении спорыньи. Выход алкалоидов спорыньи увеличивается в 4 раза, если вместо рекомендуемого ФVIII кол-ва брать 10 *мл* 1%-ного р-ра виннокаменной к-ты на каждые 100 *мл* извлечения. В. П.

10923. **Сравнительное исследование различных сортов виноградного сахара в отношении их пригодности для стерильных растворов. Штарке** (Vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Traubenzuckersorten hinsichtlich ihrer Eignung für sterile Lösungen. Starke K.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1954, **94**, № 44, 1071—1072 (нем.)

Обычно поступающие на рынок для лечебных целей сорта виноградного сахара различных фирм отвечают ф-ле $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$, имеют мол. в. 198,12. Такой гидрат вполне пригоден для приготовления инфузов и инъекционных р-ров, поэтому предлагается принять в Немецкой Фармакопее VII изд. гидратную ф-лу сахара за стандарт, наряду с принятой в VI изд. безводн. формой. Л. М.

10924. **О приготовлении растворимой в жирах соли кальция. Каччабава, Буццонетти** (Sulla preparazione di un sale di calcio solubile nei grassi. Cacciabava A. M., Buzzonetti G. C.), Boll. chim. farmac., 1954, **93**, № 5, 164, 165, 166 (итал.)

Для прибавления соли Ca (I) к жирорастворимым витаминам A и Д при лечении больных, предрасположенных к туберкулезу, введением солей кальция, приготовлена новая I моноэтилового эфира камфарной к-ты, удовлетворительно растворимая в жирах и хорошо переносимая больными. 100 *г* камфарной к-ты, 250 *мл* абс. спирта и 26 *мл* H_2SO_4 быстро нагревают с отгоном 160 *мл* спирта и из остатка извлекают эфиром требуемый продукт, представляющий собой вязкую некристаллизующуюся массу, т. кип. 204°/14 *мм*; частично разлагается на диэтиловый эфир и ангидрид камфарной к-ты, $n_D^{16,8}$ 1,47126, $d_4^{16,8}$ 1,10235; $[\alpha]_D + 39°11'$; эфир слабо растворим в воде, легко — в спирте и эфире. При нагревании в течение получаса с 16%-ным водн. р-ром KOH полностью омыляется. Для приготовления I 17,1 *г* CaO нагревают на кипящей водяной бане с 100 *г* эфира. За 6 час. р-ция протекает на 90%. Полученная соль представляет собой вязкую некристаллизующуюся массу, не растворимую в воде, растворимую в спирте, эфире и жирах. Л. М.

10925. **Улучшенный сироп какао. Наринян, Омарт, Стоклоса** (An improved cacao syrup. Narinian George, Ohmart L. M., Stoklosa M. J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, **15**, № 2, 97—99 (англ.)

Сироп какао, полученный по официальной прописи, при хранении подвергается быстрой ферментации и в течение нескольких дней сильно загустевает, что затрудняет применение его в фармацевтич. практике. Для улучшения качества сиропа какао испытаны 6 новых прописей его получения; по наилучшей из них сироп готовится следующим образом: к тесной смеси 180 *г* какао с содержанием жира ~10,2% (более высокое содержание жира неблагоприятно) и 600 *г* сахарозы постепенно добавляют р-р 180 *г* глюкозы, 50 *г* глицерина, 2 *г* NaCl, 0,2 *г* ванилина и 1 *г* C_6H_5COONa в 325 *мл* горячей воды, смесь кипятят 3 мин., охлаждают до ~20° и добавляют дистилл. воды до 1 *л*. При хранении сиропа (6 мес., при 0°, 20° и 37°) не наблюдалось ни ферментации или плесени, ни значительного загустения. При разбавлении дистилл. водой (до 25%) или сахарным сиропом (до 50%) стабильность указанной формы не была существенно нарушена после 3 мес. хранения. Пропись рекомендуется для дальнейшего изучения с целью утверждения ее в качестве официальной. И. Г.

10926. **Влияние объемных соотношений фаз на тип эмульсий. I. Мази из пчелиного воска и буры. Солсбери, Льюаллен, Чавкин** (The effect of phase volume ratio on emulsion type. I. Beeswax-borax ointments. Salisbury Rupert, Lewallen E. E., Chavkin L. T.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 2, 117—119 (англ.)

Описан метод систематич. исследования трехкомпонентной системы, состоящей из пчелиного воска-буры (I), жидкого вазелина (II) и воды (III), с целью определения типа эмульсий мазей из пчелиного воска и буры. Эмульгатор I может образовывать эмульсии обоих типов: масла в воде и воды в масле; это было подтверждено результатами исследования кольдкрема, состоящего из I, II и III. Установлено, что в этой системе мазь представляет собой эмульсию воды в масле, когда водн. фаза мази составляет <45%; если водн. фаза составляет 45% или больше, то получают мазь типа эмульсии масла в воде. Мази испытывали на характер эмульсии методом Клейтона (Clayton, Wm., «The Theory of Emulsions», 4th ed., The Blakiston Co., New York, N. Y., 1942, p. 461). Л. М.

10927. **Спектральное изучение фотохимической стабильности лекарственных парафиновых масел. Шнурман** (Étude spectroscopique de la stabilité photochimique d'huiles de paraffine médicinales.

Schnurmann Robert), J. Phys. et. radium, 1954, **15**, № 6, 503—507 (франц.)

Изучалось влияние дневного и УФ-света на стабильность некоторых лекарственных парафиновых масел. Опытные данные позволяют высказать предположение о существовании двух групп в-в в изучаемых маслах — группы 1 и группы 2. Первая группа характеризуется максимумом у 2710 Å, вторая — 2490 Å, при этом после поглощения энергии группой 1 часть ее передается группе 2. Поэтому скорость р-ции (стабильность в-ва) зависит от кол-ва в-ва группы 2 и средней вязкости в-ва. Приведены кривые зависимости УФ-спектров от вида и времени облучения для всех образцов. Ю. Е.

10928. Реологическое исследование некоторых фармацевтических полутвердых препаратов. Костенбаудер, Мартин (A rheological study of some pharmaceutical semisolids. Kostenbauder Harry B., Martin Alfred N.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 7, 401—407 (англ.)

Описано использование усовершенствованного вращающегося вискозиметра для реологич. изучения фармацевтич. полутвердых препаратов. Вискозиметр применим для исследования вазелина, смесей вазелина с воском, вазелина с минер. маслом, основ типа эмульсий и дисперсий окиси цинка и других продуктов с вязкостью в пределах 4—200 *пуаз*. Л. М.

10929. По поводу некоторых химических веществ, исследованных в качестве новых разрыхлителей прессованных таблеток. Фироузабадян, Хёйк (Some recently developed chemicals as disintegrating agents for compressed tablets. Firouzabadian Ahmad, Huyck C. Lee), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 4, 248—250 (англ.)

Четыре в-ва сравнивались с маисовым крахмалом как разрыхлители растворимых и нерастворимых медикаментов в виде таблеток для изучения распадаемости последних. В-ва вводились в кол-ве 10%: смесь 5 порошка агара + 5 порошка маисового крахмала; 10 альгиновой к-ты; 10 Вигум ХВ; 10 метилцеллюлозы с вязкостью 25 *спуаз* (Метацель). В качестве растворимого медикамента был выбран $NaHCO_3$, а в качестве нерастворимого — $Al(OH)_3$. Таблетки, подвергавшиеся испытаниям на скорость распадения, получались в условиях единообразия смешения, применения связующих агентов, грануляции, условий сушки и просеивания гранулята. В качестве скользящего агента использовался стеарат магния. Испытания показали, что наименьшее время распадения таблеток бикарбоната натрия дали альгиновая к-та и Вигум ХВ. Последний окрашивает таблетки, и его применение как разрыхлителя ограничивается использованием для окрашенных таблеток или таблеток в облатках. Для таблеток гидроокиси алюминия наилучшее время распада дали крахмально-агаровая смесь и Вигум ХВ. Оба, однако, окрашивают таблетки. Метацель дает удовлетворительное время распадения и он предпочтительнее альгиновой к-ты, так как дешевле ее. В. А.

10930. Бактерицидное действие летучих веществ. Часть I. Дезинфекция порошков, содержащих споры, с помощью газообразного формальдегида. Буллок, Ролинс (The bactericidal action of volatile substances. Part I. Disinfection of powders containing spores, by means of gaseous formaldehyde. Bullock Kenneth, Rawlins E. A.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1954, **6**, № 11, 859—876 (англ.)

Описан аппарат, с помощью которого получают поток газа, пропускаемого в порошки для их дезинфекции. Рассматриваются факторы, оказывающие влияние на дезинфекцию порошков, содержащих споры *B. subtilis*, с помощью формальдегида (I). Установлено, что в широких пределах условий скорость и степень действия являются функцией кол-ва I, проникающего в порошки в единицу времени, а не конц-ия дезинфицирующего в-ва в паровой фазе. Обсуждаются роль влаги при дезинфекции с помощью I и случаи практич. применения способа. Л. М.

10931 П. Способ получения аминов (Amines and their manufacture) [Wyeth, Inc.]. Англ. пат. 688129, 25.02.53 [Brit. Abstrs, 1953, **B11**, 452—453 (англ.)]

1,1-Дизамещенные N- или NN-замещенные производные 2-фенилэтиламина получают из *изо*-$C_3H_7COC_6H_5$ (I) с максим. выходом 83,4%. Р-цией I с Na в жидком NH_3 в присутствии $FeCl_3$, как катализатора, получают 1,3-дифенил-2,2-диметилпропан-1-он (II), т. кип. 142—143°/3 *мм*; нагреванием II при 60°, затем 5 час. при 100° с $NaNH_2$ в толуоле получают 2-фенил-1,1-диметилпропионамид (III), т. пл. 62°. При обработке III р-ром Br_2 в водн. р-ре KOH получают ди-(3-фенил-2-метилпропил)-мочевину $C_{21}H_{28}ON_2$ (IV), т. пл. 184°. Нагреванием IV до 240—260° с $Ca(OH)_2$ при медленном добавлении воды получают ω-фенил-*трет*-бутиламин $C_{10}H_{15}N$ (V), т. кип. 80—84°/9 *мм*. Шиффово основание из V и C_6H_5CHO имеет т-ру кипения 147—149°/1 *мм* (затвердевает частично при хранении) (VI). При нагревании VI с CH_3J в запаянной трубке в течение 20 час. при 100°, получают N-метил-ω-фенил-*трет*-бутиламин, т. кип. 75—79°/1 *мм*. Получаемые амины обладают хорошим сосудосуживающим действием. Е. К.

10932 П. Способ получения третичных аминов. Пфанц (Verfahren zur Darstellung von tertiären Aminen. Pfanz Hermann), Пат. ГДР 7897, 23.08.54

Патентуется способ получения третичных аминов общей ф-лы $R^1R^2N(CH_2)_xCOR^3$, где R^1 и R^2 — аралифатические радикалы (напр., $C_6H_5CH_2CH_2$—, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2$—, их гомологи и продукты замещения), R^3 — замещ. ароматич. ядро, а x — целое число не ниже 2, взаимодействием вторичных аминов общей ф-лы R^1R^2NH по р-ции Манниха с CH_2O и кетонами общей ф-лы R^3COR^4; R^1, R^2 и R^3 имеют вышеуказанные значения, а R^4 — алифатич. радикал. Так, суспензию из 68 *г* пропиофенона, 22,5 *г* *n*-CH_2O, 113,7 *г* β,β′-дифенилдиэтиламинохлоргидрата, 1,2 *мл* конц. HCl и 150 *мл* спирта кипятят (с обратным холодильником) 1 час на масляной бане, добавляют 22,5 *г* *n*-CH_2O и дополнительно кипятят 6 час., после чего в горячую реакционную смесь быстро вводят 1250 *мл* ацетона, отсасывают (после охлаждения) выпавший непрореагировавший β,β′-дифенилдиэтиламинохлоргидрат, сильно упаривают фильтрат, разбавляют его ацетоном и оставляют до утра; получают кристаллы N-(1-фенил-1-оксо-2-метилпропил)-N-ди-(2-фенилэтил-)-аминохлоргидрата, т. пл. 125—126°. Полученные третичные амины являются одновременно мышечно- и нейротропными противосудорожными средствами. Я. К.

10933 П. Моно- и диацилированные аминодиолы (Mono- and diacylated amino diols) [Parke Davis, and Co.]. Англ. пат. 687284, 11.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 4, 2111 (англ.)]

Патентуются соединения общей ф-лы: x-$(R'C_6H_4)$-$C_6H_3R''CH(OH)CH(NHA)CH_2OR'''$ (I), где R' и R'' — имеют одинаковое или разное значение и обозначают H, галоид, NO_2, низший алкил- или алкоксигруппу, A — N-ацил, R''' — H или O-ацил; (значение x — см. таблицу). Соединения эти являются антибиотиками или промежуточными продуктами при синтезе антибиотиков, активных против риккетсий. Исходным материалом для синтеза служат различные по оптической активности и конфигурации (см. таблицу) бифенилил-2-ациламино-3-окси-(или 3-ацилокси)-

1-пропанолы, которые получаются восстановлением соответствующих бифенилил-1-ациламино-2-окси-(или 2-ацилокси)-этилкетонов изопропилатом Al или H_2 со скелетным Ni:

Конфигурация	x	R′	R″	O-Ацил	R‴
(изопропилат Al)					
DL-псевдр	3	4′—NO_2	6—CH_3	CH_3CO	H
Неразделенный	4	4′—J	H	C_6H_5CO	H
DL-псевдр, DL-*цис*-изомер	4	4′—NO_2	H	CH_3CO	H
«а»	4	4′—CH_3O	H	$C_6H_5CH_2CO$	H
DL-псевдр («б»), DL-*цис*-изомер	4	H	H	CH_3CO	H
(скелетный Ni)					
DL-псевдр и *цис*-изомеры	4	2′—CH_3	H	*n*-$CH_3C_6H_4CO$	H
«в»	3	H	H	C_6H_5CO	H
«г»	3	H	H	C_6H_5CO	CH_3CO

«а» образует DL-псевдо и DL-цисформу при кристаллизации из H_2O или разб. спирта; «б» — т. пл. 190—191° (из 40%-ного сп.); «в» — образует DL-псевдо и DL-*цис*-форму при перекристаллизации из спирта; «г» — DL-псевдоформа получена при кристаллизации из спирта или уксусноэтилового эфира. Нагревают *n*-$C_6H_5{=}C_6H_4CH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$ (II) с метиловым эфиром дихлоруксусной к-ты и получают соответствующее 2-дихлорацетаминосоединение. Из DL-псевдоформы (III) аналогичным образом получают DL-псевдо-1 -(4-бифенилил)-2-(дихлорацетамино)-1, 3-пропандиол (т. пл. 149—150°). I с метилбензоатом и метилатом Na дает DL-псевдо-1-(4-бифенилил)-2-бензамино-1,3-пропандиол. III с избытком $(CH_3CO)_2O$ образует DL-псевдо-1-(4-бифенилил)-2-ацетамино-3- ацетоксипропандиол (белые кристаллы из сп.). Аналогично получают: DL-псевдо-1-(4-бифенилил)-2-(*n*-нитробензамино)-1,3-пропандиол, и соответствующие 2-(2-фуроиламино)-, 2-(3,3-диметилакроиламино)- и 2-(3-карбоксипропиониламино)-соединения. III с метиловым эфиром дибромуксусной к-ты дает соответствующее дибромацетаминосоединение; 2-бифенилильный аналог дает 1-(2-бифенилильное) соединение. Соответственно аминодиолы и метиловый эфир дихлоруксусной к-ты дают DL-псевдо-1-(4′-нитро-4-бифенилил)-DL-псевдо-1-(4′-нитро-4-бифенилил)-2-(дихлорацетамино)-1,3-пропандиолы. О. М.

10934 П. Способ получения четвертичных солей (Verfahren zur Herstellung eines neuen quaternären Salzes) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 297292—297297, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 875 (нем.)]. Доп. к швейц. пат. 294512

Из 1-(2′-метоксифенокси)-2-(N-изопропил-N-метиламино)-пропана (I) и CH_3J получают иодметилат (ИМ) I, т. пл. 65—67°. Аналогично получают: ИМ 1-(2′-метоксифенокси)-2-диметиламинопропана, т. пл. 98°, четвертичные соли 1-фенокси-2-диметиламинопропана — (ИМ, т. пл. 139—140°, хлорметилат, т. пл. 175—178°, бромметилат, т. пл. 135—136°); ИМ 1-(2′,4′,6′-триметилфенокси)-2-(N-изопропил - N - метиламино)-пропана, т. пл. 183—184°. См. РЖХим, 1955, 24781. В. У.

10935 П. Четвертичные аммониевые производные 1,2-диокси-3-аминопропана. Петри (Quaternary ammonium derivatives of 1 : 2-dihydroxy-3-aminopropane. Petry H. J.) [Pharmachemisch Lab.]. Англ. пат. 704014, 17.02.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 7, 107 (англ.)]

Патентуются новые четвертичные аммониевые соединения $[OR - CH_2 - CH(OH) - CH_2NR'R''R''']^+X^-$ (I), где R — алкил, аралкил или арил; R′ и R″ — алкил. замещ. алкильный или арильный радикал; R‴ — замещ. алкильный или арильный радикал или NR′R″R‴— представляет собой азотистый гетероцикл, а X — OH или кислотный ион. I получены при р-ции NR′R″R‴ с эфирами $OR - CH_2 - CH - CH_2$ (эпоксид, O) или $OR - CH_2CH(OH) - CH_2X'$ (X′ — галоид или одновалентный остаток органич. к-ты) в присутствии воды (сильные минер. к-ты должны быть исключены). Напр., 1 моль 3-октадецен-9′-илокси-1, 2-эпоксипропана, 1,1 моля диметиланилина и 1,5—2 моля CH_3COOH с 15 *мл* воды при нагревании (70°) до полного растворения превращены в ацетат фенилдиметил-2-окси-3-октадецен-9′-ил-оксипропиламмония. Получен также ацетат N-(2′-окси-3′-октилоксипропил-1)- 2,6- диметилпиридиния. I являются поверхностноактивными и многие из них обладают бактерицидными, бактериостатическими и фунгицидными свойствами. М. К.

10936 П. Способ получения противогистаминных препаратов. Сперб е р, Папа (Process for the manufacture of antihystaminic compounds. Sperber N., Papa D.) [Schering Corp.]. Англ. пат. 685696, 7.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 5, 2784 (англ.)]

Противогистаминные и противоанафилактические препараты, не вызывающие сонливости, головокружения или депрессии, общей ф-лы: $PyCHArCH_2CH_2R$, где Py — 2-пиридил; Ar —C_6H_5, алкил или алкоксигруппа с не менее чем 7 атомов C, диалкиламино, хлорфенил, бромфенил, 2-тиенил; R — диалкиламино, пиперидил, пирролидил, морфолил, получают конденсацией кетона с органометаллическим производным 2-пиридина с образованием карбинола, в котором OH-группу заменяют на H. Из 0,1 моля $C_6H_5CO(CH_2)_2$-$N(CH_3)_2 \cdot HCl$ выделяют 10%-ным р-ром Na_2CO_3 (+лед), основание, которое извлекают эфиром, промывают H_2O и высушивают над K_2CO_3. Остаток по отгонке р-рителя в 50 *мл* эфира добавляют каплями (0,5 часа) к охлажденному до —40° р-ру 2-пиридил-Li в 250 *мл* эфира, размешивают 1 час при —15°, разлагают HCl (к-той) и льдом, подщелачивают NH_3 (газом) и извлекают эфиром фенил-(2-пиридил)-(2-диметиламиноэтил)-карбинол (I), т. кип. 176—180°/2 *мм*. К 0,4 моля PBr_3 в 100 *мл* сухого C_6H_6 приливают (0,5 часа) при охлаждении 15 *г* сухого пиридина и затем добавляют по каплям (4 часа; 0—5°) 1 моль I в 10 *г* пиридина и 100 *мл* C_6H_6. После выдержки в течение ночи при ~20° смесь выливают на лед и подщелачивают NH_3. Водн. слой экстрагируют C_6H_6 и от объединенного органич. слоя удаляют в вакууме C_6H_6. Р-р остатка (масло) в хинолине или $C_6H_5N(CH_3)_2$ нагревают несколько часов до 150—160°, после чего выливают на лед и эфиром экстрагируют 1-фенил-1-(2-пиридил)-3-диметиламинопропен-1 (II), т. кип. 135°/1 *мм*. II восстанавливают H_2 над скелетным Ni в 1-фенил-1-(2-пиридил)-3-диметиламинопропан (III), т. кип. 130—132° / 1 *мм*; моно- HCl-соль, т. пл. 117—119°; тартрат, т. пл. 114—115°; монооксалат, т. пл. 152—152,5°; моносоль янтарной к-ты, т. пл. 99,5—100°; моносоль малеиновой к-ты, т. пл. 106—107°. I превращают в III также следующим путем: 0,1 моля I в 250 *мл* сухого C_6H_6 обрабатывают при 0—10° 0,15 моля $SOCl_2$. К р-ру при ~20° добавляют разб. р-р NaOH, бензольный слой отделяют и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 200 *мл* лед. CH_3COOH, вводят 0,3 моля Zn-пыли, нагревают 6 час. при 100°,

фильтруют, фильтрат концентрируют в вакууме, подщелачивают разб. р-ром NaOH и эфиром извлекают III. Аналогично IV приготовлены следующие препараты (перечисляются Ar, Py, R, т. кип. °C/*мм*): *n*-$C_6H_4OCH_3$, 2-пиридил, 3-$N(CH_3)_2$, 172—175/1,5; *n*-C_6H_4Cl, 2-пиридил, 3-$N(CH_3)_2$, 139—141°/1; C_6H_5, 2-пиридил,3-$N(C_2H_5)_2$, 156—157°/2; C_6H_5, 2-пиридил, 3-пиперидил, 176—177°/3,5; C_6H_5, 2-пиридил, 3-пирролидил, 164—166/2—3; *n*-C_6H_4Cl, 2-пиридил, 3-пирролидил, 175—177°/1—2; 2-тиенил, 2-пиридил, 3-$N(CH_3)_2$, 154°/2; *n*-толил, 2-пиридил, 3-$N(CH_3)_2$, 137—140°/0,5; *n*-$C_6H_4N(CH_3)_2$, 2-пиридил, 3-$N(CH_3)_2$, 183—185°/1,5; 2,3-$C_6H_3(OCH_3)_2$, 2-пиридил, 3-$N(CH_3)_2$, 195—200°/1—2; *n*-$C_6H_4CH(CH_3)_2$, 2-пиридил, 3-$N(CH_3)_2$, 147—152°/1. И. Г.

10937 П. Терапевтически ценные гидантоины. (Therapeutically valuable hydantoins) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Англ. пат. 697453, 23.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, ч. 4, 453 (англ.)]

Патентуется метод получения гидантоинов, замещенных в положении 5 и используемых как антиконвульсанты; метод состоит в р-ции RCO — R′ — NR″ — — R‴ (R — арил, арилалкил или алкил; R′ — алкилен или гетероцикл с N; R″ и R‴ — алкилы или гетероциклы с N) с цианидом и $(NH_4)_2CO_3$. Смесь KOH 34, KCN 38, $(NH_4)_2CO_3$ 110, воды 350 и C_2H_5OH 120, содержащая 4-пиперидинобутан-2-она солянокислого 96 ч., нагревается при 65—80° и 14—16 *атм* в течение 8 час. в присутствии CO_2, а затем твердый осадок перекристаллизовывается из CH_3OH (вместе с дополнительным кол-вом твердого в-ва, полученным из маточника выпариванием), чтобы получить 5-метил-5-(2′-пиперидиноэтил)-гидантоин с т. пл. 202—203°, который с каким-либо кислым гидантоином, напр. 5-*n*-толил-5-метилгидантоином, дает комплекс повышенного терапевтич. действия. Аналогично получаются: 5-(2′-пиперидиноэтил)-5-*трет*-бутил-, т. пл. 246,5—247,5°; 5-метил-5-(2′-диметиламиноэтил)-, т. пл. 181—182°; 5-этил-5-(2′-диметиламинопроп-2′-ил-), т. пл. 194°; 5-этил-5-(2′-диметиламинопроп-2′-ил)-; (изомер), т. пл. 153—156°; 5-(*o*-2′-диэтиламиноэтоксифенил)-5-этил-, т. пл. 195°; 5-1′-(пиперидинометил)-циклогексил-, т. пл. 204—206°; 5-метил-5-(2′-пиперидинопроп-2′-ил)-, т. пл. 234—235° (у изомера т. пл. 196—198°); 5-1′-(диэтиламиноэтил)-циклогексил-, т. пл. 189—190°; 5-(2′-пиперидиноэтил)-5-аллил-, т. пл. 177—178°; 5-фенил-5-(2′-пиперидиноэтил)-, т. пл. 189°; 5-(*n*-2′-диэтиламиноэтоксифенил)-5-метил-, т. пл. 167—169,5°; 5-(*n*-2′диэтиламиноэтоксифенил)-5-этил-гидантоин, т. пл. 162,5—163°. В. А.

10938 П. Расщепление лизина на оптические изомеры. Роджерс (Resolution of lysine. Rogers Arthur O.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2657230, 27.10.53

Усовершенствование способа разделения L-лизиновой и D-лизиновой солей оптически активной глутаминовой к-ты состоит в проведении фракционной кристаллизации из водн. CH_3OH при т-ре выше 40°. Б. М.

10939 П. Способ получения 1-(3′, 4′-диоксифенил)-2-аралкиламиноэтанонов-1. Кюльц (Verfahren zur Herstellung von 1-(3′, 4′-Dioxyphenyl)-2-aralkylaminoathanonen-(1). Külz Fritz) [Troponwerke Dinklage and Co.]. Пат. ГФР 914859, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10536 (нем.)]

Бронхоспазмолитические средства 1-(3′, 4′-диоксифенил)-2-аралкиламиноэтаноны-1 общей ф-лы 3′,4′—$(HO)_2$ — C_6H_3 — $COCH_2$ — NH — R — C_6H_5 (где R — остаток углеводорода, содержащего 2—4 атомов С) получают из соответствующих соединений, этерифицированных в оксигруппах бензиловым спиртом, карбоновой или сульфокислотой, гидролизом по известным методам, до получения соединений со свободными фенольными оксигруппами. Бромированием 3,4-дибензилоксиацетофенона в хлф. 1 молем Br_2 получают α-бром-3,4-дибензилоксиацетофенон (I) (т. пл. 91—92°), взаимодействием I с β-фенилэтиламином и затем с HBr получают бромгидрат 1-(3′, 4′-дибензилоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-1-оксоэтана (II) (т. пл. 220°), гидрированием II действием H_2 в присутствии Pd получают 1-(3′,4′-диоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-1-оксоэтан, бромгидрат, т. пл. 195—196°. Хлоргидрат 1-(3′, 4′-диоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-1-оксоэтана, т. пл. 224—226°. Хлоргидрат 1-(3′, 4′-диоксифенил)- 2 -(α-метил-γ-фенилпропиламино)-1-оксоэтана, т. пл. 225—226°. В. У.

10940 П. 4,4-дифенил-6-морфолиногептанон-3, его соли и способ получения. Кларк (Chemical compound 4,4-diphenyl-6-morpholino-heptanone-3, and acid salts thereof and method of preparing same. Clark Robert L.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 506473, 12.10.54

Патентуются анальгетич. средства 4,4-дифенил-6-морфолиногептанон-3 (I) и галоидоводородные соли I (II) и способ их получения, состоящий в том, что α-пропиленхлоргидрин и морфолин вводят в р-цию в присутствии кислотного акцептора с образованием 1-морфолин пропанола-2, который при обработке хлорирующим средством дает хлоргидрат 1-морфолино-2-хлорпропана. Последний р-цией с дифенилацетонитрилом (в присутствии конденсирующего средства) переводят в α,α-дифенил-γ-морфолиновалеронитрил, обрабатывают его алкилмагнийгалоидом, галоидоводородной к-той и получают II. Из II при действии основания выделяют I. М. К.

10941 П. Способ получения 2-ацетамидо-1-ацетокси-3-оксо-3-фенилпропана. Каррара (Method of preparing 2-acetamino-1-acetoxy-3-oxo-3-phenylpropane. Carrara Gino) [Lepetit Soc. An.]. Пат. США 2695309, 23.11.54

Важное промежуточное соединение для синтеза хлорамфеникола получают р-цией 1-ацетокси-3-оксо-3-фенилпропана с Na-или алкилнитритами в кислой среде при т-ре не выше 35°, добавлением в реакционную массу ацетилирующего агента и металла, способного выделять H_2 в кислой среде, выдерживанием при т-ре ~20° до завершения восстановления и ацетилирования 2-изонитрозогруппы; образуется 1-ацетокси-2-ацетамидо-3-оксо-3-фенилпропан. Л. Г.

10942 П. Способ получения диэтиламиноэтилового и 1,2-диметил-3-диэтиламинопропилового эфиров 2-окси-4-аминобензойной кислоты (Verfahren zur Herstellung des Diäthylaminoäthylesters der 4-Amino-2-oxy-benzoesäure, und des 1,2-Dimethyl-3-diäthylamino-propylesters der 4-Amino-2-oxy-benzoesäure) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Швейц. пат. 296265, 296266, 296268 — 296270, 296272, 1.04.54. Доп. к швейц. пат. 289538.

Реакцией Na-соли 4-амино-2-оксибензойной к-ты (I) с 1-хлор-2-диэтиламиноэтаном или метилового эфира I с β-диэтиламиноэтиловым спиртом получают диэтиламиноэтиловый эфир I, т-ра плавления хлоргидрата 153°, т-ра плавления пикрата 198°. Аналогично получают хлоргидрат ди-*н*-бутиламиноэтилового эфира I, т. пл. 200—201°, и хлоргидрат 1,2-диметил-3-диэтиламинопропилового эфира I, т. пл. 219—220°. Эти эфиры I применяют в качестве анестезирующих средств. См. РЖХим, 1955, 38675. В. У.

10943 П. Способ получения анилидов аминокислот или их солей (Fremgangsmåde til fremstilling af aminokarbonsyreanilider eller salte heraf) Aktiebolaget Astra, Apotekarnes Kemiska Fabriker]. Дат. пат. 76779, 7.12.53

Способ получения анилидов аминокислот, общей ф-лы: $A — NHCOC_mH_{2m+1-n}[N(R')R'']_n$ (I), отличаю-

щийся тем, что **I** получают взаимодействием в-в общей ф-лы HN(R′)R″ с соединениями ф-лы $A - NHCOC_m - H_{2m+1-n}X_n$, где A (так же, как и в **I**) представляет собой бензольное ядро, имеющее при каждом атоме C водород, или алкил не более, чем с 4 атомами C, R′, R″ — H или метил, этил, бутил или циклогексил, или же R′ и R″ вместе с N-атомом образуют пиперидиновое ядро; X — галоид, *m* и *n*-1 или 2, причем $m \geqslant n$. Полученные анилиды легко переводятся в соли. Примеры: р-р 1 моля вицинального *м*-ксилидина в 800 *мл* лед. уксусной к-ты охлаждают до 10° и в один прием прибавляют 1,1 моля $ClCH_2COCl$, перемешивают и сразу приливают 1 *л* полунасыщ. р-ра CH_3COONa или иного подщелачивающего или буферного соединения. После встряхивания в течение 0,5 часа отфильтровывают и промывают водой полученный хлорацетилксилидид (**II**). Выход 70—80%. Р-р 1 моля **II** и 2,5—3 молей диэтиламина в 1 *л* бзл. кипятят 4—5 ч. и отфильтровывают от хлоргидрата диэтиламина. Бзл. р-р встряхивают последовательно с 800 *мл*, а затем с 400 *мл* 3 н. HCl. К соединенным экстрактам прибавляют 30%-ный NaOH, выпавший осадок растворяют в эфире. Маслянистый остаток после удаления эфира перегоняется в вакууме почти целиком в пределах 1—2°. Выход N-диэтиламиноацетилксилидида-2,6 (**III**) почти теоретич. Или к 2 молям вицинального *м*-ксилидина в 600 *мл* сухого эфира, бзл. или иного органич. р-рителя при охлаждении медленно приливают р-р 1 моля $ClCH_2COCl$ в двойном объеме того же р-рителя. Отфильтровывают соль ксилидиния и после отгона р-рителя получают **II** с почти теоретич. выходом и синтезируют из него **III**, как указано выше. Смешивают также при 110° 1,5 моля хлоргидрата вицинального *м*-ксилидина и 2,1 молей $ClCH_2COCl$, постепенно прибавляют 0,74 моля PCl_3 или эквивалентное кол-во PCl_5, $POCl_3$ и $SOCl_2$. По прекращении выделения HCl, реакционная смесь загустевает, и ее нагревают короткое время до 150—160°, охлаждают и выливают в воду. Выпавший **II** промывают водой, кристаллизуют из уксусной к-ты, ксилола, лигроина или спирта. Выход 70%. В патенте описаны способы получения: N-диэтиламинопропионилксилидида-2,6; α-пиперидинпропионилксилидида-2,6; N-циклогексиламиноацетилксилидида-2,6; анилидов: 2,4,6-триметил-(N-диэтиламиноацетил)-; 2,4,6-триметил[β-(N-диэтиламинопропионил)]-; 2,4-диметил-6-этил-(N-диэтиламиноацетил)-; 2,6-диэтил-4-метил-(N-диэтиламиноацетил)-; 2,3,6-триметил-(N-диэтиламиноацетил)-; 2,4,6-триметил-[α-(N-диэтиламино)-β-(N-диэтиламино)-пропионил]-; 2,6-диэтил-4-метил-(N-бутиламиноацетил)-; 2,6-диметил-(N-бензиламиноацетил)-; 2,6-диметил-[α-(N-диэтиламино)-β-(N-диэтиламино)-пропионил]-; 2-*трет*-бутил-6-метил-(пиперидилацетил)-. Все перечисленные соединения обладают малой токсичностью и применяются в качестве местных анестетиков без сосудосуживающих средств. К. Г.

10944 П. Производство парааминобензолсульфамидов. Мартин, Нерахер, Хирт (Manufacture of p-amino-benzene-sulphonamides. Martin Henry, Neracher Otto, Hirt Rudolf) [J. R. Geigy A. G.]. Канад. пат. 490430, 10.02.53

Патентуется способ произ-ва *п*-аминобензолсульфамидов общей ф-лы: *п*-$NH_2C_6H_4SO_2NHCOR$, где R — бензольный радикал, содержащий в пара-положении к группе NHCO — CH_3, OCH_3 или SCH_3 и в мета-положении — H, CH_3, OCH_3 или SCH_3. Р-ция осуществляется взаимодействием производного бензолсульфокислоты состава: *п*-X-C_6H_4-SO_2Y с карбоновой к-той или ее производным ф-лы RCOZ. В этих ф-лах: X — азотсодержащая группа, Y — галоид, группа NH_2 (способная к солеобразованию), Z — OH, галоид или NH_2. Р-цию ведут в присутствии катализатора или связывающего к-ту агента, напр., с последующим превращением X в NH_2. Таким образом получают: *п*-аминобензолсульфамид ф-лы *п*-$NH_2C_6H_4$-$SO_2NHCOC_6H_3(CH_3)_2$-*м,п* (бесцветные кристаллы с т. пл. 222° из сп.), обладающий очень сильным химиотерапевтич. действием и обладающее таким же действием в-во, аналогичное по строению предыдущему, но имеющее в пара-положении к NHCO-группе не CH_3, а OCH_3-группу, бесцветные кристаллы с т. пл. 187°. Б. М.

10945 П. Гомосульфаниламидные соли бензальтиосемикарбазонов. Бениш, Мицш, Шмидт (Homosulfanilamide salts of benzal thiosemicarbazones. Behnisch Robert, Mietzsch Fritz, Schmidt Hans) [Schenley Industries, Inc.]. Пат. США 2668178, 2.02.54

Патентуются аминоалкилбензолсульфонамидные (**I**) соли с щел. р-цией замещ. бензальтиосемикарбазонов (**II**) с кислой р-цией, в которых часть молекулы **I** представляет собой $RCH(NH_2)C_6H_4 \cdot SO_2NH_2$, где R — H или CH_3, а **II** $R'R''C_6H_3CH = NNHC(=S)NH_2$, где один из заместителей R′ или R″ — H, а другой — COOH, —CH_2COOH, и —CH =CHCOOH. Л. М.

10946 П. Производные изохинолина. Файф (Isoquinoline derivatives. Fife J. G.) [F. Hoffmann — La Roche und Co., A.-G.]. Англ. пат. 685748, 7.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 4, 2126 (англ.)]

Вещества общей ф-лы (**I**), где R и R′— H или CH_3O и могут быть одинаковы или различны, получают р-цией в-ва ф-лы 3,4-(R′)(R′)C_6H_3COX, где X — OH или галоид, с 2-(1-циклогексен-1-ил)-этиламином (**II**) и последующей циклизацией полученного амида при помощи P_2O_5 или галогенидов P. К р-ру 125 ч. **II** в 205 ч. C_6H_6 при перемешивании и охлаждении медленно прибавляют р-р 85 ч. $C_6H_5CH_2COCl$ в 170 ч. C_6H_6, смесь оставляют на 30 мин. при т-ре ~20°, затем нагревают 30 мин. на водяной бане и отфильтровывают хлоргидрат **II**, фильтрат промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой и после отгонки р-рителя получают неочищ. N-[2(1-циклогексен-1-ил)-этил]-2-фенилацетамид (**III**), т. пл. 52—55°, т. кип. 160°/0,01 *мм* (указана т-ра масляной бани). 243 ч. **III** в 1200 ч. C_6H_6 и 730 ч. P_2O_5 нагревают 45 мин. на масляной бане, оставляют на 2 часа при т-ре ~20°, при охлаждении прибавляют лед, отделяют водн. слой, обрабатывают твердым KOH при 0°, выделившийся маслянистый слой растворяют в эфире, сушат р-р и отгоняют эфир, получают неочищ. 1-бензил-3, 4, 5, 6, 7, 8-гексагидроизохинолин (**IV**). К полученному продукту, растворенному в 80 ч. безводн. ацетона, прибавляют р-р 200 ч. CH_3Br в ацетоне, р-р оставляют на 12 час. при т-ре ~20°, р-ритель отгоняют в вакууме при т-ре ~20°, остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром, получают бромметилат **IV**. Аналогично получены: N-[2-(1-циклогексен-1-ил)-этил]-2-(*п*-метоксифенил)-ацетамид, т. пл. 79—81°; 1-*п*-метоксифенил-3,4,5,6,7,8-гексагидроизохинолин; N-[2-(1-циклогексен-1-ил)-этил]-гомовератрамид, т. пл. 96°, а также 1-(3,4-диметоксибензил)-3,4, 5,6,7,8-гексагидроизохинолин и его хлоргидрат. Я. К.

10947 П. Производство хиноксалинов (Manufacture of quinoxalines) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 704263, 17.01.54 [Appl. Chem., 1954, 4, № 6, 474 (англ.)]

4,7- или 1,7-фенантролины, содержащие в положениях 5 и 6 группы, замещаемые (в ароматич. и гетероциклич. соединениях) на NH_2 при обработке алифатич. амином, приводят во взаимодействие с алифатич. первичным диамином, в котором обе NH_2-группы находятся при смежных C-атомах. Так, 4,7-фенантролин-5,6-хинон дает с $C_2H_4(NH_2)_2$ в CH_3OH (5′,6′; 5,6)

(2'',3''; 7,8)-дипиридодигидрохиноксалин, превращаемый выпариванием и кристаллизацией из CH_3OH в смесь (5', 6'; 5,6)(2'', 3''; 7,8)-дипиридохиноксалина, т. пл. 270°, и (5', 6'; 5,6) (2'', 3''; 7,8)-дипиридо-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалина, т. пл. 187°. Получены также: 5,6,7,8-дипиридо-(5',6'; 5,6)(5'',6''; 7,8)-хиноксалин, т. пл. 302—303° и соответственные — 1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин, т. пл. 171°, и 5,6-диокси-4,7-фенатролин, т. пл. 240°. Описываемые соединения обладают карцинолитическими и антипаразитарными свойствами. Я. К.

10948 П. Способ получения 9-пропиламино-5-ариламино-бензо-[а]-феноксазина и его солей с кислотами (Fremgangsmåde til fremstilling af 9-propylamino-5-arylamino-benzo-(a)-fenoksaziner eller disses syreadditionssalte) [American Cyanamid Co.]. Дат. пат. 76743, 30.11.53

Способ получения 9-пропиламино-5-ариламино-бензофеноксазина ф-лы (I), где R' — пропил, R'' — алкил с 2—4 атомами С, R''' — остаток ароматич. углеводорода, состоит в том, что, напр., *м*-диалкиламино-*о*-нитрозофенол конденсируют с арилзамещенным α-нафтиламина в присутствии к-ты. Свободное основание I представляет собой красный краситель, а его соль — синий краситель. I обладает высокой активностью к бактериям туберкулеза, в особенности пропильное производное I. К. Г.

10949 П. Способ получения производных пиперидина. Шулер (Verfahren zur Herstellung von Piperidinabkömmlingen. Schuler Wilhelm) [Haarmann und Reimer chemische Fabrik zu Holzminden G. m. b. H.]. Пат. ГФР 881655, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1329 (нем.)]

Производные пиперидина общей ф-лы R — R' — — NR''_2 (где R — остаток пиперидина; R' — алкил; R'' — арил или аралкил, у которого алкил содержит меньше 9 атомов С) получают конденсацией пиридиноалкилгалоидопроизводных или их галоидоводородных солей с диарил- или аралкилариламинами в присутствии, напр. Na, $NaNH_2$, щел. или Са-гидридов, преимущественно в отсутствие воды в инертном р-рителе или в нитробензоле или диоксане при нагревании в отсутствие конденсирующих средств. Получаемые производные пиперидина можно перевести в их соли с неорганич. или органич. к-тами, напр. с аскорбиновой к-той. Пиперидиноэтилфенилбензиламин, т. кип. 210—218°/3 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 206°; пиперидиноэтилдифениламин, т. кип. 175—177°/1 *мм*, пиперидиноизопропилдифениламин, т. кип. 185—187°/ 2 *мм* применяют в качестве антигистаминных средств. В. У.

10950 П. Способ получения замещенных птеридинов (Fremgangsmåde til fremstilling af substituerede preridiner) [American Cyanamid Co.]. Дат. пат. 75816, 11.05.53

Замещенные птеридины общей ф-лы (I), где R — OH или остаток алифатич. амина, получают нагреванием 2-амино-4-оксиметилолптеридина (II) с *п*-аминобензойной к-той (III), *п*-аминобензоилглутаминовой к-той (IV) или *п*-аминобензоилдиглутамилглутаминовой к-той, ее алифатич. амидом или солью этого амида при т-ре выше 100° (по одному из вариантов — в среде дегидратирующего р-рителя). 100 ч. II нагревают 3 часа с 320 ч. ди- Na-соли IV под уменьшенным давлением, добавляют 4450 ч. этиленгликоля (V) и нагревают смесь 30 мин. до 196°. Избыток V отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 5000 ч. воды, р-р подкисляют HCl, отфуговывают от осадка, промывают водой, ацетоном и сушат. Получают замещ. птеридин, содержащий 24,75% птероилглутаминовой к-ты (VI), выход 159 ч. Аналогично из 25 ч. II, 40 ч. ди-Na-соли IV, 1500 ч. V получают продукт, содержащий 8 ч. VI. Из 25 ч. II, 35 ч. IV, 1500 ч. V и 21 ч. CH_3ONa получают продукт, содержащий 6,3 ч. VI; нагреванием до 196° 25 ч. II и 35 ч. IV получают продукт, содержащий 3,16 ч. птероил глутаминовой кислоты. Б. Р.

10951 П. Способ получения производных азепина (Azepine derivatives and the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 689668, 1.04.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11005 (нем.)]

Производные азепинов, общей ф-лы (I) (R — H, оксигруппа, одновалентный углеводородный или диалкиламиноалкильный остаток, $n = 0$ или 1; $[R'^{+} \ldots X^{-}]$ — минер. или органич. к-та или четвертичное соединение в ионизированном состоянии), получают р-цией *о,о'-бис*-бромметилдифенила (II) с эквивалентным кол-вом или избытком NH_3, первичного или вторичного амина, а затем превращением полученного амина в соответствующую соль при помощи органич. или минер. к-ты или четвертичного соединения. Из II в эфире при действии спиртового NH_3 при 20° получают бромгидрат 6,7-дигидро-5Н-дибенз-(с, е)-азепина (III), т. пл. 283—284°; основание III, т. кип. 185—190°/13 *мм*. 6-Метил-III, оксалат, т. пл. ~175°; фосфат, т. пл. ~187°; иодид, т. пл. ~287—288°. 6,6-Диметил-III, бромид, т. пл. 260—262°. 6-Этил-III, бромид, т. пл. ~203—204°. 6-*н*-Пропил-III, бромид, т. пл. ~204°—205°. 6-Изопропил-III, бромид, т. пл. ~238—240°. 6-Аллил-III, т. кип. 176—179°/12 *мм*; фосфат, т. пл. ~210°; иодид, т. пл. 182—184°. 6-*н*-Бутил-III, бромид, т. пл. ~163—164°. 6-Циклогексил-III, бромид, т. пл. ~ 264°. 6-Бензил-III (IV), хлорид, т. пл. ~205°, иодид, т. пл. ~188—190°. 6-(β-Фенилэтил)-III т. кип. 250—255°/1 *мм*; хлорид, т. пл. ~221°. 6-Фенил-III, бромид, т. пл. ~230—233°. 6-(β-Оксиэтил)-III, фосфат, т. пл. ~179—181°. 6-(β-Диэтиламиноэтил)-III, фосфат, т. пл. 233—234°. Восстановлением IV в присутствии его хлорида и Pd/C водородом получают соответствующий хлорид III, т. пл. 284—286°. Полученные I применяют в качестве терапевтич. средств. В. У.

10952 П. Получение N-винилпирролидона. Шнайзер (Production of N-vinyl pyrrolidone. Schnizer Arthur W.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2669570, 16.02.54

Для получения N-винилпирролидона (I) пары N-β-оксиэтилпирролидона пропускают при давлении ниже 100 *мм* рт. ст. над активированной Al_2O_3 при 300—340° с объемной скоростью 500—4000 в час и образовавшийся I выделяют. Л. М.

10953 П. Способ получения 2-ацетоксифурана (Femgangsmåde til fremstilling af 2-acetoxyfuran) [Kemisk Vaerk Køge A/S]. Дат. пат. 76519, 19.10.53

Способ получения 2-ацетоксифурана (I), отличающийся тем, что 2,5-диацетокси-2,5-дигидрофуран подвергают пиролизу при 480—500° под давл. 10 *мм* рт. ст. Выход I 48%, т. кип 49—50°/10 *мм*; $n_D^{25} = 1,4482$; с динитрофенилгидразином (II) в разб. HCl получают гидразон β-формилпропионовой к-ты (III), т. пл. 197—203°; в спирте с II получают гидразон этилового эфира III, т. пл. 113—114°. Из I путем гидролиза получается к-та III, применяемая для получения растительных гормонов. К. Г.

10954 П. Способ получения лобеланина. К л о з а (Verfahren für die Herstellung von Lobelanin. K l o s a J o s e f) [VEB Schering Berlin — Adlershof]. Пат. ГДР 4398, 5.05.53

Способ получения лобеланина отличается тем, что конденсацию глутарового диальдегида (I) с бензоилуксусной к-той и хлоргидратом метиламина проводят при освещении прямым солнечным светом, искусств. горным солнцем или при УФ-облучении, причем в р-цию вводят водн. р-р I, полученный путем разложения диоксима I нитрозными газами. Напр., суспензию 2,5 *г* диоксима I в 50 *мл* воды при 0°—5° обрабатывают NO 10—20 мин. (конец образования I характеризуется прекращением выделения N_2O). Р-р оставляют на 1—2 часа во льду, нейтрализуют $NaHCO_3$, прибавляют к 1,5 *л* цитратного буферного р-ра (pH 3,5) и обрабатывают 2 *г* хлоргидрата метиламина и 13 *г* бензоилуксусной к-ты. После 1—2 часового облучения (при 25—27°) при выделении CO_2 начинается конденсация; через 8—10 час. реакционную массу подщелачивают и экстрагируют. эфиром Эфирный р-р встряхивают с 20 *мл* 2 н. HCl и получают хлоргидрат лобеланина; выход 2,6—3 *г*, т. пл. 193°. М. К.

10955 П. Стойкий раствор физостигмина. М и л л е р (Stable solution of physostigmine. M i l l e r C l e m m y O.) [Kremers-Urban Co.]. Пат. США 2678899, 18.05.54

Патентуется композиция, обладающая терапевтической активностью, в состав которой входит вода, не содержащая O_2, водорастворимая соль физостигмина (I) в достаточном кол-ве для снятия мышечных спазм, водорастворимый парасимпатический блокирующий агент (II). В качестве II берут атропин, *l*-гиосциамин, метилатропин, бромметилат гоматропина, эукатропин и их водорастворимые соли. II берут в таком кол-ве по отношению к кол-ву соли I, чтобы они подавляли стимулирующее парасимпатическую систему действие солей I. При этом pH доводят до 3,5—4,5. К композиции прибавляют 0,5—1 *г* на 1 *л* физиологически подходящего водорастворимого бисульфита металла в качестве стабилизирующего в-ва, которое в сочетании с pH среды предохраняет от разложения соль I при стерилизации и хранении. Л. М.

10956 П. Способ получения виснагина из хеллола (и новые композиции на его основе). Г е й с м а н (Method for the preparation of visnagin from chellol and new compositions of matter. G e i s s m a n T h e o d o r e A.). Пат. США 2657218, 27.10.53

Способ состоит в том, что хеллол этерифицируют галоидным сульфонилом, в полученном эфире замещают сульфонильный радикал на галоид действием галоидной соли щел. металла с последующим восстановлением галоидного производного хеллола. Я. К.

10957 П. Метод получения замещенных формилтетрагидроптеридинов. К о с у л и ч (Method of preparing substituted formyltetrahydropteridines. C o s u l i c h D o n n a B.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2694065, 9.11.54

Формилтетрагидроптероиламинокислоты получают взаимодействием тетрагидроптероиламинокислоты с хлоралем в присутствии инертного органич. р-рителя при 15—100° и последующей обработкой полученного продукта щелочью. И. Ш.

10958 П. Растворимая в воде витаминная композиция и способ ее приготовления. Ф р и д м а н, Г р и н (Water solubilized vitamin compositions and method of preparation. F r e e d m a n L o u i s, G r e e n E d w a r d) [U. S. Vitamin Corp.]. Канад. пат. 500079, 16.02.54

Патентуется витаминная композиция (I), в состав которой входит липоидорастворимое, в нормальных условиях не растворимое в воде в-во (II), не содержащее жира и обладающее высокой витаминной активностью, в частности витамин E, и, кроме того, солюбилизирующее в-во (III), сообщающее II способность растворяться в воде; I образует стойкий прозрачный р-р, без видимого эмульсирования; III является водорастворимым оксиполиоксиэтиленовым эфиром (содержащим 10—150 оксиэтиленовых групп в молекуле) алифатич. спирта с длинной цепью, содержащей 12—22 атома C, в частности лаурилового спирта. III обладает т-рой плавления выше 40° и присутствует в I в отношении не меньше 2 вес. ч. на 1 вес. ч. II. Л. М.

10959 П. Метод получения водных растворов, содержащих жирорастворимый витамин (Process for the production of aqueous solutions containing lipoid-soluble vitamin) [Dr. A. Wander A.-G.]. Англ. пат. 710817, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 165 (нем.)]

При получении водн. р-ров жирорастворимых витаминов A, D и E в качестве агента растворения служит полиоксиэтиленгликольмонорицинолеат с 30—50 оксиэтиленовыми группами и иногда прибавляется спирт, напр. изобутанол. Витамин, напр., α-токоферолацетат, растворяется в небольшом кол-ве изобутанола, вносится в агент растворения и при сильном перемешивании прибавляется вода. Л. М.

10960 П. Способ очистки витамина B_{12}. Х о л л а н д (Vitamin B_{12} purification process. H o l l a n d A r n o l d J.) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2653900, 29.09.53

Для очистки витамина B_{12} (I) водн. р-р I, содержащий не меньше 0,01% I и загрязняющие его примеси, обрабатывают окисью цинка, которая извлекает примеси из р-ра, после чего их отделяют от очищ. р-ра I. Л. М.

10961 П. Метод получения антикоагулянтов для крови и плазмы. Р и к к е т с, У о л т о н (Procédé de préparation d'anticoagulants pour le sang et le plasma. R i c k e t t s C o l i n R., W a l t o n K e n n e t h W. W.) [National Research Development Corp.]. Франц. пат. 1051265, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 168—169 (нем.)]

Антикоагулянты (I), отличающиеся низкой токсичностью, получают этерифицированием частично гидролизированного (мол. вес ~22000) декстрана (II) хлорсульфоновокислым пиридином. П р и м е р: 1 *л* 6%-ного II кипятят со 100 *мл* 1 н. H_2SO_4 4 часа, нейтрализуют 100 *мл* 1 н. NaOH. К 1145 *мл* р-ра расщепленного II, прибавляют 985 *мл* ацетона, перемешивают при 20° и к жидкости, отделенной от образовавшегося сиропа, при помешивании при 20° прибавляют 1875 *мл* ацетона. Сироп выливают в спирт, пульверизуют, промывают порошок эфиром и сушат в вакууме над P_2O_5. Выход гидролизата II 31 *г*. Затем к 400 *мл* пиридина при охлаждении (спиртом и твердой CO_2) по каплям прибавляют 88 *мл* хлорсульфоновой к-ты и 60 *г* порошка гидролизованного II и 4 часа держат при 65—70°. К охладившемуся за ночь продукту прибавляют 1,5 *л* смеси льда, воды и 40%-ного р-ра NaOH. Выделившийся нижний слой разбавляют водой до объема в 2 *л*, нагревают р-р при 37°, прибавляют 2 *л* спирта. Выделившийся сироп очищают еще 2 раза водой и спиртом, нейтрализуют водн. р-р, диализируют и обесцвечивают углем. Доводят pH р-ра до 7—7,5, приливают к нему 1,5 объема ацетона и выливают отделившийся сироп в спирт. Порошкообразный осадок промывают спиртом и эфиром и сушат в вакууме над P_2O_5. Получают 115,5 *г* Na II-сульфата, содержащего 17,15% S: его физиологич. активность — 17 и. е. (гепариновых) на 1 *мг* Л. М.

10962 П. Способ получения из полисахаридов полимергомологов и из них терапевтически действующих

препаратов. Грёнвалль, Ингельман (Verfahren zur Herstellung von Polymerhomologen aus Polysacchariden sowie therapeutisch wirkenden Präparaten daraus. Grönwall Anders Johan Troed, Ingelmann Björn Gustaf-Adolf) [Actiebolaged Pharmacia]. Пат. ГДР 1613, 20.09.54

Патентуется способ получения из полисахаридов полимергомологов, а из них — терапевтически действующих препаратов, таких как заменители кровяной плазмы, препараты для инъекции, сгустители для мазей и т. п. Нейтр. водорастворимые полисахариды, напр.: декстран, левулан, галактан, подвергают частичному кислотному гидролизу, регулируя степень кислотности, время и т-ру. Напр., 600 *мл* 3,5%-го водн. р-ра декстрана, полученного биологическим путем, кипятят 2 мин. с 5 *мл* конц. HCl и охлажденный р-р нейтрализуют конц. р-ром NaOH; добавляют 800 *мл* спирта (95%) и диализуют водн. р-р выпавшего осадка. Полученный р-р при конц-ии 8,67% и 7,25% имеет соответственно вязкость 13,4 и 9,95; его константа седиментации при конц-ии $0{,}72\% = 2{,}7 \cdot 10^{-13}$; константа диффузии $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ при конц-ии 0,36%. Чтобы р-ры полимергомологов полисахаридов были пригодны для инъекций, и по коллоидно-осмотич. давлению не отличались от кровяной плазмы к ним добавляют подходящий в физиологич. отношении кристаллоид, напр. поваренную соль. Р. М.

10963 П. Способ получения металлсодержащих пектиновых соединений для терапевтического применения. Лея, Бехер (Verfahren zur Herstellung von Metallpektinverbindungen zur therapeutischen Verwendung. Leya Sigrid, Becher Rolf) [Aristopharm A.-G.]. Пат. ГФР 881568, 2.07.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 46, 7867 (нем.)]

Для получения щел. алюминатов пектина водн. р-ры пектина цитрусовых плодов, яблок или свеклы вводят в р-цию с щелочью и алюминиевой солью в присутствии спирта или ацетона или со щел. алюминатом. Полученные в-ва обладают адсорбционной способностью и буферным действием; применяются в терапии как желудочное средство. Л. М.

10964 П. Выделение нордигидрогваяретовой кислоты из растительного сырья. Гисволд (Extraction of nordihydroguaiaretic acid from the creosote bush. Gisvold Ole) [Regents of the University of Minnesota]. Канад. пат. 496180, 15.09.53

Для получения нордигидрогваяретовой к-ты (I) экстрагируют растительное сырье (*Larrea divaricata*) водн. р-ром (II), содержащим 2—10% NaOH и 1—15% гидросульфита натрия, подкисляют экстракт до выпадения хлопьевидного осадка I, растворяют осадок в алифатич. водорастворимом спирте (не более 3 атомов C), смешивают р-р с органич. р-рителем (III) избирательного действия в отношении I и не смешивающемся с водой, промывают смесь водой для отделения р-ра I в III от водно-спиртового р-ра и извлекают I из р-ра в III с помощью II. Н. П.

10965 П. Эфиры 20,21-кетоспиртов ряда прегнана и процесс их приготовления. Мишер, Виланд (Esters of 20:21-ketols of the pregnane series and process of making same. Miescher Karl, Wieland Peter) [Ciba Ltd]. Канад. пат. 503963, 29.06.54

Способ изготовления новых эфиров 21-оксипрегнена (эфира 2-фуранкарбоновой к-ты, Δ^4-3,20-дикето-21-фуроил-(2)-оксипрегнена; Δ^4-3,11,20-трикето-17α-окси-21-фуроил-(2)-оксипрегнена) состоит во взаимодействии 2-фуранкарбоновой к-ты, ее соли или реакционноспособного производного с соединением прегнана, имеющим конфигурацию лечебноактивного 20,21-кетоспирта ряда прегнана (или могущим быть превращенным в такой кетоспирт), 20-й атом C которого связан с группой, способной превращаться в этерифицированную метилольную группу. Б. Б.

10966 П. Способ получения производных $\Delta^{4,5;\,16,17}$-прегнадиенол(21)-дионов-(3,20). Эрхарт, Рушиг, Хеде (Verfahren zur Herstellung von $\Delta^{4,5;\,16,17}$-Pregna-dien-ol-(21)-dion-(3,20)-Abkömmlingen. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Haede Werner) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 897704, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8858 (нем.)]

Способ получения производных $\Delta^{4,5;\,16,17}$-прегнадиенол-(21)-дионов-(3,20) основан на том, что конденсируют $\Delta^{5,6;\,16,17}$-прегнадиенол-(3)-он-(20) (I) с эфирами щавелевой к-ты (II); образующиеся щавелевые эфиры (положение 21) I, в виде их енольных солей обрабатывают с помощью J; полученные 21-иодсоединения расщепляют действием к-ты и выделенный 21-J-I обрабатывают солями органич. к-т или другими J-замещающими соединениями и затем окисляют. I + II + + C_2H_5ONa в сухом $C_6H_6 + (C_2H_5)_2O$ при 50—60° → I-II-(21)-Na-энолят + J в метаноле + CH_3ONa → J-соединение, + лед. $CH_3COOH + CH_3COOK$ в воде-ацетоне → $\Delta^{5,6;\,16,17}$-прегнадиендиол-(3,21) он-(20)-ацетат-(21), т. пл. 180°; $[\alpha]_D^{20}$ —40,9°(хлф.), + циклогексанон + *трет*-Al-бутилат → $\Delta^{4,5;\,16,17}$-прегнадиенол-(21)-дион-(3,20)-ацетат (21), из циклогексан-эфира (1 : 1), т. пл. 154°; $[\alpha]_D^{20}$ +148°. $\Delta^{5,6;\,16,17}$-Прегнадиенол-(3,21)-он-(20)-триметилацетат-(21), т. пл. 197° → $\Delta^{4,5;\,16,17}$-прегнадиенол-(21)-дион-(3,20)-триметилацетат-(21), т. пл. 157°; $\Delta^{5,6;\,16,17}$-Прегнадиендиол-(3,21)-он-(20)-β-циклопентилпропионат-(21), т. пл. 168° → $\Delta^{4,5;\,16,17}$-прегнадиенол-(21)-дион-(3,20)-β-циклопентилпропионат-(21), т. пл. 122°. Патентуемые соединения терапевтически активны и являются промежуточными продуктами для синтеза глюкокортикостероидов. Л. М.

10967 П. Способ получения 3β,11α,21-триокси-прегнанон-20-дибензоат-3,11-ацетата-21 (Verfahren zur Herstellung von 3β,11α,21-trioxy-pregnanon-(20)-dibenzoat-(3,11)-acetat-(21) [N. V. Organon]. Швейц. пат. 299367, 16.08.54; 299703, 1.09.54 [Chimia, 1954, **8**, № 12, 292 (нем.)]

Ацилируют в положениях 3 и 11 сарментогенин, разрывают двойную связь в кольце E путем окисления, омылением освобождают C_{17}-кетольную группу, затем ацилируют в полученном 3,11-диацилокси-14,21-диокси-20-кето-14-изопрегнане C_{21}-оксигруппу, удаляют C_{14}-оксигруппу отщеплением воды с образованием двойной связи и гидрированием полученного в-ва получают 3β, 11α, 21-триацилокси-20-кетопрегнан. В. У.

10968 П. Способ получения кетоспиртов циклопентанполигидрофенантренового ряда. Логеман (Verfahren zur Darstellung von Ketolen der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe. Logemann Willy) [Schering A.-G.]. Пат. ГФР 870404, 12.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9817—9818 (нем.)]

Алкенилциклопентанполигидрофенантрен с ненасыщ. боковой цепью=C=CH—CH_2X (X—OH или группа, образующая OH, напр.: O-ацил, O-алкил, O-арил или галоид) превращают в оксид=C—O—CH—CH_2X (C и CH связаны), который при нагревании в присутствии катализатора (или без него) дает-CH $COCH_2X$, напр., $\Delta^{20,21}$-аллопрегнендиол-3,17, ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ (1 час при 100°), охлаждают и обрабатывают трихлоруксусной к-той в лед. CH_3COOH (100 мин. при 40°). Остаток после отгонки р-рителя от эфирного экстракта нагревают 1 час

с метанольным KOH и получают $\Delta^{17,20}$-аллопрегнендиол-3,21, т. пл. 205°, который при окислении моноперфталевой к-той в хлф. превращается в 17,20-оксидоаллопрегнандиол-3,21. Последний при обработке $(CH_3CO)_2O$ в пиридином и хроматографировании с Al_2O_3 дает диацетат аллопрегнадиол-3,21-она-20, т. пл. 150°, $[\alpha]_D^{20}$ +82°. Аналогично происходит превращение: $\Delta^{4,20}$-прегнадиенол-17-он-3 ⟶ 21-бром-$\Delta^{4,17}$-прегнадиенон-3, т. пл. 124° → ацетат прегнадиенол-21-она-3, т. пл. 104° → → ацетат 17,20-оксидо-Δ^{4}-прегненол-21-она-3, т. пл. 123° → → ацетат дезоксикортикостерона, т. пл. 153—155°. М. К.

10969 П. Способ получения оксикетонов и их эфиров (Verfahren zur Darstellung von Oxyketonen bzw. ihren Estern) [Ciba A.-G.]. Пат. ГФР 901647, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 39, 8859 (нем.)]

Насыщенные или ненасыщ. андростаноксикетоны и их эфиры получают частичным омылением смешанных диэфиров диолов насыщ. или ненасыщ. андростандиолов, в которых карбинольная группа в положении 3 содержит более легко омыляемый кислотный остаток, чем остаток в положении 17. Свободная карбинольная группа в положении 3 окисляется в кетогруппу при условии временной защиты имеющихся двойных связей. Так, $\Delta^{5,6}$ 3-*транс*-17-*транс*-андростендиол-3-ацетат-17-бензоат, т. пл. 178—180°, дает по омылении метанольным р-ром KOH в метаноле $\Delta^{5,6}$-3-*транс*-17-*транс*-андростендиол-17-бензоат, иглы, т. пл. 222—223°; выход 85%. Этот продукт после бромирования Br_2—лед. CH_3COOH, окисления CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH и удаления Br с помощью лед. CH_3COOH — Zn-пыли или спирт. NaJ, образует с выходом 81% $\Delta^{4,5}$-андростен-*транс*-ол-(17)-он-(3)-бензоат, т. пл. 198—200°, из которого омылением получают $\Delta^{4,5}$-андростен-*транс*-ол-(17)-он-(3), т. пл. 155°. Аналогично $\Delta^{5,6}$-*транс*-17-*цис*-андростендиол-3-ацетат-17-бензоат, т. пл. 133—134° ⟶ $\Delta^{5,6}$-3-*транс*-17-*цис*-андростендиол-17-бензоат, т. пл. 150—151°, $\Delta^{4,5}$-андростен-*цис*-ол-(17)-он-(3)-бензоат, т. пл. 135—136°, → $\Delta^{4,5}$-андростен-*цис*-ол-(17)-он-(3), т. пл. 220—221°, 3-*цис*-17-*транс*-андростандиол-3-ацетат-17-бензоат, т. пл. 198—199° (полученный из 3-*цис*-17-*транс*-андростандиол-3-ацетата с бензоилхлоридом в пиридине) → 3-*цис*-17-*транс*-андростандиол-17-бензоат, т. пл. 202—203°, андростан-3-он-17-*транс*-ол-бензоат, т. пл. 203—204° → андростан-3-он-17-*транс*-ол (I), т. пл. 182°; андростан-3-*транс*-17-*транс*-диол-3-ацетат-17-гексагидробензоат, т. пл. 133—134° (полученный каталитич. гидрированием $\Delta^{5,6}$-андростен-3-*транс*-17-*транс*-диол-3-ацетат-17-бензоата в лед. CH_3COOH) → → андростан-3-*транс*-17-*транс*-диол-17-гексагидробензоат, т. пл. 167—168° → андростан-3-он-17-*транс*-ол-гексагидробензоат, т. пл. 165—166°, → $\Delta^{5,6}$-андростен-3-*транс*-17-*цис*-диол-3-ацетат-17-бензоат → андростан-3-*транс*-17-*цис*-диол-3-ацетат-17-гексагидробензоат → андростан-3-*транс*-17-*цис*-диол-17-гексагидробензоат, т. пл. 206—208° → андростан-3-он-17-*цис*-ол-гексагидробензоат, т. пл. 136—137° → андростан-3-он-17-*цис*-ол, т. пл. 179—181,5°. Патентуемые соединения являются терапевтически активными препаратами и промежуточными продуктами. Л. П.

10970 П. Способ получения 3-ацилокси-биснор-Δ^{5}-холеновых кислот. Р у ш и г, Ф у к с (Process for the production of 3-acyloxy-bisnor-Δ^{5}-cholenic acids. R u s c h i g H e i n r i c h, F u c h s H a n s G e o r g) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorm. Meister Lucius und Brüning]. Пат. США 2672465, 16.03.54

Для получения 3-ацилокси-биснор-Δ^{5}-холеновых к-т из ацилфитостеринов соевых бобов насыщают двойную связь в ядре галоидом (в органич. р-рителе) в присутствии органич. основания, пропускают в избытке озон через р-р при добавке буфера — органич. к-ты, промывают затем р-р водой, отгоняют органич. р-ритель, остаток окисляют хромовой к-той и восстанавливают цинковой пылью в той же органич. кислоте. О. М.

10971 П. Обработка четвертичных аммониевых солей стероидов. Д ж у л и а н, М е й е р (Treatment of steroid quaternary ammonium salts. J u l i a n P e r c y L., M e y e r E d w i n W.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2670359, 23.02.54

Для получения 20-прегненов общей ф-лы $R—CH=CH_2$, где R — циклопентан-10,13-диметилполигидрофенантреновая группа с двойной связью в положении $C_5—C_6$, галоидные соли четвертичных аммониевых соединений стероида, общей ф-лы $RCH_3CH—N(X)(CH_3)_3$, где X = Cl, Br или J (R — указано выше), вводят в р-цию с гидратом окиси Ag или щел. металлов. При этом получают окись четвертичного аммониевого соединения, которая при нагревании отщепляет триметиламин и H_2O и образует $R—CH=CH_2$. Л. М.

10972 П. Способ изготовления препаратов, обладающих замедленным АКТГ-действием (Tapa valmistaa hidastetun ACTH-vaikutuksen omaavia valmistiita) [Aktiebolaget Leo.]. Фин. пат. 27275, 11.10.54

Для изготовления препаратов, обладающих замедленным АКТГ-действием, высокомолекулярные органич. соединения, имеющие в своем составе кислые остатки серной, фосфорной или тиофосфорной к-т, присоединяют к АКТГ или АКТГ-пептидам. М. Т.

10973 П. Способ перевода дикетонов циклопентанополигидрофенантренового ряда в оксикетоны. В е с т ф а л ь (Verfahren zur Überführung von Diketonen de Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe in Oxyketone. W e s t p h a l U l r i c h) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 5125, 11.10.54

Исходные дикетоны (андростандион, прегнандион, аллопрегнандион, прегнендион, андростендион) переводят обработкой семикарбазидом, фенилгидразином или NH_2OH в соответствующие монопроизводные, в которых в нейтр. или щел. среде, в частности с помощью щел. металла и спирта, восстанавливают свободную кетогруппу в оксигруппу, после чего гидролизом регенерируют замещ. кетогруппу. Полученный оксикетон, в частности тестостерон (из андростендиона), отделяют от одновременно образующихся двухатомных спиртов посредством хлористого триметиламонийацетогидразида. Так, 1,0 *г* андростендиона (т. пл. 169°) в 50 *мл* спирта обрабатывают на холоду 1 молем семикарбазидацетата (из 368 *мг* семикарбазидхлоргидрата и 285 *мг* безводн. CH_3COONa в небольшом кол-ве воды), после слабого кипячения в течение 30 мин. разбавляют горячей водой (~100 *мл*) до появления мути и оставляют в холодильном шкафу до утра; получается 1,02 *г* моносемикарбазона (т. разл. 234°), обладающего после многократной перекристаллизации из разб. и чистого спирта т. пл. 245° (разл.), слаборастворимого в хлф., лед. CH_3COOH, C_5H_5N, $C_5H_{11}N$ горячих этилизопропиловом и амиловом спиртах и диоксане и труднорастворимого или не растворимого в эфире, бзл., CH_3COOH, C_6H_{12}, малоновом эфире и метилбензоате. 0,3 *г* очищ. моносемикарбазона в 75 *мл* абс. *изо*-C_3H_7OH (или C_2H_5OH) обрабатывают Na при т-ре кипения в течение 25 мин. до почти полного насыщения, быстро отделяют непрореагировавший Na, затвердевшую кристаллич. массу растворяют в воде и обрабатывают при охлаждении разб. H_2SO_4, оставляя слабощел. р-цию, после чего продукт р-ции, экстрагированный эфиром или хлф. и перекристаллизованный из разб. спирта (выход 245 *мг*, т. пл. 160—185°),

кипятят 30 мин. в смеси из 20 *мл* спирта и 10 *мл* 2 н. H_2SO_4, экстрагируют эфиром, растворяют (после отгонки эфира) в небольшом кол-ве этилацетата и обрабатывают низкокипящим петр. эф.; выделяется 24 *мг* бесцветного кристаллич. продукта с т. пл. 154—156° (после перекристаллизации из этилацетата петр. эф., этилацетата — C_6H_{14} и разб. сп.) и $[\alpha]_D^2 + 79{,}2°$ (в сп.), состоящего, повидимому, на 85% из тестостерона (если исходить из $[\alpha]_D + 104°$ для тестостерона и $[\alpha]_D$ — —55,5° для андростендиола). 44 *мг* смешанного кристаллизата в 1 *мл* спирта смешивают с р-ром хлористого триметиламмонийацетогидразида в 4 *мл* спирта и после слабого кипячения в течение 30 мин. с 0,5 *мл* лед. CH_3COOH выливают в воду, содержащую 420 *мг* Na_2CO_3, экстрагируют эфиром компонент не содержащий кетогрупп, а водн. р-р подкисляют разб. H_2SO_4 до появления мути и оставляют на 5 час. при ~20°; при этом образуется 37 *мл* чистого тестостерона, т. пл. 153—154° (из разб. сп.). Я. К.

10974 П. Новые стероидные соединения (New steroid substances) [Glaxo Lab. Ltd]. Австрал. пат. 159948, 9.12.54

Патентуются новые стероидные соединения и способ их получения. Соединения имеют β-окси- или эстерифицированную β-оксигруппу в положении 3; атом Н или α-окси- или α-ацилоксигруппу в положении 5; кетогруппу в положении 11; атом Н в положении 9β. Л. М.

10975 П. Кристаллические соли пенициллина. Сугита и др. (Crystalline penicillin salts. Sugita Jujiro, et al.) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 5197, 9.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11011 (англ.)]

Раствор пенициллина, содержащий 80 000 *ед/мл*, экстрагируют 10 *л* бутилацетата, экстракт обесцвечивают 200 *г* угля и высушивают Na_2SO_4; 9,8 *л* полученного фильтрата обрабатывают при 0° 74 *г* KOH в 700 *мл* бутанола. Отфильтровывают выпавший K-пенициллин и промывают ацетоном; выход 460 *г* с содержанием 1550 *ед/мл*. О. М.

10976 П. Способ получения протеина, содержащего тироксин (Fremgangsmåde ved fremstilling af tyroksinholdigt proteinstof) [American Dairies Inc. The Quaker Oats Co.]. Дат. пат. 76266, 24.08.53

Для получения протеина (I), содержащего тироксин, водн. р-р I, с наличием тирозина, окисляют при т-ре 50—120°, пропуская через р-р O_2 или газовую смесь, содержащую O_2. Окисление производят в присутствии катализатора — соединения Mn. Р-цию проводят в две ступени: к водн. р-ру протеина с pH 7—9 прибавляют J_2 в порошке и $NaHCO_3$ и нагревают при 35—80°. Затем вводят $MnSO_4$ и нагревают 72 часа при 50—120°, пропуская воздух через р-р, или вводя H_2O_2, перекись бензоила или ацетила. Иодированный протеин высушивают. Физиологич. активность препарата соответствует 1—5% тироксина. К. Г.

10977 П. Получение кристаллических солей пенициллина. Тозер, Кросс, Гуди (Preparation of crystalline salts of penicillin. Tozer Harold, Cross Neville Mackinnon, Goodey Ronald) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. США 2671083, 2.03.54

Для получения кристаллич. Na- и K-солей пенициллина (I), последние с содержанием I 800 *ед/мг* растворяют в водн. р-ре *н*-бутанола, обрабатывают его активированным углем в кол-ве, не превышающем 10% по весу р-ра, отделяют уголь, доводят pH р-ра до 5,0—7,5, концентрируют *н*-бутанольный р-р способом стадийного пленочного упаривания до содержания воды в р-ре приблизительно не менее 5% по объему до тех пор, пока конц-ия I в р-ре составит, по крайней мере, 15 *мг/мл*; затем осуществляют кристаллизацию, продолжая упаривание р-ра с дальнейшим прибавлением воды пока идет кристаллизация; кристаллич. продукт отделяют и перекристаллизовывают. Л. М.

10978 П. Получение пеницилламина. Мозинго, Мак-Ферсон, Фолкерс (Preparation of penicillamine. Mozingo Ralph, McPherson James, Folkers Karl) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 499718, 2.02.54

Для получения пеницилламина (I) нагревают соединение, имеющее ф-лу $(CH_3)_2C = C(NHCOR)COOH$ (R — алкильный радикал) с алкантиоловой к-той и полученный стереоизомерный рацемат ф-лы $(CH_3)_2$— — C(-SCOR)— CH(-NHCOR)COOH (II) (где R — алкил) гидролизуют и получают *d,l*-I. Для гидролиза II его нагревают с водн. минер. к-той и получают соль *dl*-I, откуда подщелачиванием выделяют свободный I. В частности, получают I нагреванием α-ацетамидо-β, β-диметилакриловой к-ты с тиоуксусной к-той; полученный N,S-диацетил-*dl*-I нагревают со смесью уксусной к-ты и разб. водн. HCl и получают *dl*-I-HCl, который с пиридином дает *dl*-I. Л. М.

10979 П. Способ получения чистого родомицина. Брокман (Verfahren zur Herstellung eines reinen Rhodomycins. Brockman Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 913813, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 645 (нем.)]

Способ очистки родомицина отличается тем, что полученную смесь родомицинов (Пат. ГФР 851398) разделяют путем распределения между двумя несмешивающимися или ограниченно смешивающимися р-рителями с последующим выделением родомицина A в виде хлоргидрата с т. пл. 185° (разл.) М. К.

10980 П. Способ получения циркулина. Коллингсуэрт (Process for the production of circulin. Collingsworth Donald R.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2686753, 17.08.54

Антибиотик циркулин образуется в результате аэробной ферментации, вызванной культурой типа *Bacillus circulans* на водн. питательной жидкости, содержащей углеводы, аммонийные соли, KCl, $CaCO_3$, KH_2PO_4. А. Б.

10981 П. Способ получения *трео*-, а также *алло*-1-(4′-нитрофенил)-2-дихлорацетамидо-3-хлорпропанолов-1. Жакоб, Гайо, Робер, Робер (Verfahren zur Herstellung von neuen threo bzw. allo 1-(4′-Nitrophenyl)-2-dichloracetamido-3-chlorpropanolen-(1). Jacob Robert Michel, Gailliot Paul, Robert Jean, Robert Jacques Georges) [Parke, Davis and Co.]. Австр. пат. 176839, 25.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5128 (нем.)]

2-Дихлорметил-4-(4′-нитрофенил)-оксиметил-2-оксазолина обрабатывают HCl-газом в присутствии безводн. органич. р-рителя (напр., диоксана). Для получения *трео*-соединения р-цию проводят при 20°, а для получения рацемич. *алло*-соединения — при 100°. Полученные в-ва применяют в качестве полупродуктов в синтезе антибиотиков. В. У.

10982 П. Способ разделения рацемического *трео*-(нитро-4′-фенил)-дихлорацетиламино-2-пропандиола-1,3 на его оптические изомеры (Procédé de résolution du thréo-(nitro-4′-phenyl)-1′dichloracetyl-amino-2-propanediol-1,3-racémique en ses isomères optiques) [Parke, Davis and Co.]. Швейц. пат. 285947, 16.01.53 [Chimia, 1953, **7**, № 7, 167 (нем.)]

Для разделения рацемич. *трео*-L-(4′-нитрофенил)-2-дихлорацетиламино-1,3-пропандиола (I) (D-форма — хлоромицетин) на его оптические изомеры получают моносукцинил-соединение I, переводят его с помощью стрихнина в соответствующие, обе оптически-актив-

ные соли и разделяют их, пользуясь различной растворимостью в органич. растворителях. Л. М.

10983 П. Антибиотическое вещество. Комацу (Antibiotic substance. Komatsu Eitaro) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 4799, 24.09.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 11010 (англ.)]

Penicillium paxilli var. *echinulatum* выращен на культуральной среде, содержавшей 3% глицерина, 1% глюкозы, 0,2% NaCl, 0,5% полипептона и 0,5% мясного экстракта, в течение 5 дней при pH 6,8. Затем р-р отфильтрован и 1480 *мл* фильтрата обработано конц. HCl до pH 2,4. Прибавлен равный объем $(C_2H_5)_2O$, эфирный слой упарен и остаток перекристаллизован из $(CH_3)_2CO$. Получено 143 *мг* эстина (I) с примесью лордина (II). 370 *мг* полученного продукта с т. пл. 214—216° растворено в 30 *мл* C_2H_5OH и 30 *мл* воды; нерастворившийся осадок отфильтрован. Получено 147,5 *мг* **I**, $C_{16}H_{14}O_6Cl_2$, т. пл. 223—225° (**I** содержит 2 группы CH_3O). Маточный р-р дал 106 *мг* $C_{18}H_{16}O_8Cl_2$, иглы, т. пл. 134—136° (**II** имеет 3 группы CH_3O). **I** в разведении 1 : 700 000 эффективен против *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*; в разведении 1 : 400 000 — против *Sarcina lutea* и в разведении 1 : 20 000 — 40 000 — против *Mycrobacterium tuberculosis*. Л. М.

10984 П. Получение антибиотиков (Production of antibiotics) [Merck and Co., Inc.]. Англ. пат. 694305, 15.07.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 466 (англ.)]

Улучшение состава питательной среды для получения стрептомицина (**I**) методом глубинной ферментации с *Streptomyces griseus* достигается добавлением в эту среду (в %) глюкозы 1—3 $NaNO_3$ 0,5, NaCl или KCl 1 смеси K_2HPO_4, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (**II**) 0,3, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (**III**), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (**IV**) и $CaCl_2$; в качестве источника N барды (**V**) (1—3) и в качестве дополнительного источника N (1%) препарат казеина (**VI**). Так, *S. griseus* в течение 3 дней при 28° в условиях глубинной аэрированной культуры в стерилизованной среде, приготовленной на водопроводной воде и содержащей (в %): глюкозу 1, NaCl 1, $NaNO_3$ 0,5, **VI** 1, K_2HPO_4 0,1, $CaCl_2$ 0,01, **II** 0,1, **III** 0,0002, **IV** 0,001 и **V** 2, дает 216 γ/*мл* **I** вместо 167 γ/*мл* **I** в отсутствие **V**. Л. М.

10985 П. Метод получения маслянистых или жирных экстрактов из лекарственных растений. Граф, Бауш (Verfahren zur Herstellung von öligen oder fetten Extracten aus Heilpflanzen. Graf Fritz, Bausch Siegfried) [Ludwig Heumann und Co.]. Пат. ГФР 907816, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 160 (нем.)]

Экстрагируют лекарственное сырье или растения низкокипящими органич. р-рителями, как метиленхлорид, метанол, ацетон и т. п. В полученный р-р прибавляют масла или жиры и порошкообразные в-ва (окись цинка, болюс, тальк или тонкодисперсные лекарственные средства), после чего р-ритель выпаривается в вакууме. Н. Б.

10986 П. Препараты железа для инъекции. Нотон (Injectable iron preparations. Notton Harold E. F.) [The Crooks Lab. Ltd]. Канад. пат. 506107, 28.09.54

Для получения кол. препарата Fe, пригодного для инъекции, сахар, предварительно подвергнутый процессу карамелизации, растворяют в р-ре соединений железа и р-цию полученного р-ра путем добавления соответствующей щелочи доводят до pH 7,5 или выше; соединения железа подбирают из группы хлористого, азотнокислого, сернокислого, уксуснокислого, сульфатаммонийного железа, свежеосажденной и промытой гидроокиси железа и таких соединений железа, которые при добавлении щелочи в присутствии карамели способны давать гидроокись железа и являются пригодными с терапевтич. точки зрения. Для карамелизации сахарозы последнюю нагревают до 180—205° под вакуумом (1—60 *мм* Hg) до тех пор, пока потеря веса не составит 10—15% от первоначального веса сахара; растворение карамели в р-ре железа производят с таким расчетом, чтобы 1 ч. железа в р-ре приходилась не менее чем на 10 вес. ч. карамели; в качестве щелочи для доведения pH р-ра до требуемой величины применяют, в частности, NaOH; полученный препарат диализом с дистилл. водой доводят до желаемого осмотич. давления, равного таковому для человеческой кровяной сыворотки. Г. Б.

10987 П. Композиции с сосудосуживающей активностью и способы их приготовления. Рорман (Vasoconstrictive compositions and methods of preparing the same. Rohrmann Ewald) [Eli Lilly and Co.]. Канад. пат. 494664, 21.07.53

1-циклопентил-2-метиламинопропан (I) или его соли диспергируют (в кол-ве до 5%) в жидкой физиологически совместимой среде; напр., I растворяют в водн. среде, приготовляя 0,5—2%-ный р-р (вес/объем). Л. М.

10988 П. Противомикозная композиция. Бейкер (Antimycotic composition. Baker John C.) [Wallace and Tiernan Co. Inc.]. Канад. пат. 499077, 5.01.54

Композиция (**I**) для терапевтич. применения против кожных заболеваний содержит цинковую соль (**II**) олефиновой к-ты, содержащей от 6 до 12 атомов С и свободную олефиновую к-ту (**III**) с 6—12 атомами С, причем **III** значительно более легко растворяется, чем **II**. Препарат **I**, применяемый в виде мази, содержит не больше 60% **II** и **III**, а также в-во с щел. р-цией для частичной нейтр-ции **III** (в частности триэтаноламин) с тем, чтобы pH **I** довести до требуемой величины (3—9). Патентуется следующий состав препарата: ундециленовая к-та 3%, ундецилинат Zn 20%, тетрадецилсульфат Na 0,5%, вазелин 3%, ланолин 3%, цетиловый спирт 10%, пропиленгликоль 10%, триэтаноламин для доведения pH до 6,5 (2%), воды для получения мазеобразной консистенции. Мазь состоит из тонко и однородно диспергированных в ней компонентов и готовится в таком виде, чтобы ее можно было легко и равномерно нанести на кожу с целью обеспечения медленного выделения аниона **III**. Кроме того, в состав **I** входит нераздражающий носитель однородно смешанный с **II**, способствующий доступу **II** к коже и хорошему распределению в ней; кол-во носителя составляет не меньше 40% **I**. Л. М.

10989 П. Способ приготовления противоглистного средства. Хоси, Сайто (駆虫剤の製法. 星直利, 齋藤光夫), Япон. пат. 848, 27.02.53

Измельченное персиковое семя обрабатывают водой или к-той, отгоняют с водяным паром синильную к-ту, оставшуюся водн. фазу насыщают поваренной солью и извлекают эфиром противоглистный компонент; после удаления эфира к остатку примешивают касторовое масло, дают отстояться и полностью отделяют воду, содержащую примеси. А. Б.

10990 П. Метод производства цемента для зубоврачебных целей. Акияма, Уэхара (歯科用セナントの製造法. 秋山太一郎, 上原陵一), Япон. пат. 200, 19.01.53

К водному р-ру фурфурилового спирта добавл ют соответствующий катализатор (напр., органич. или неорганич. к-ты, иод и т. д.); к полученному первичному продукту конденсации добавляют смесь хлористого кальция, негашеной извести, цинковых белил, а также в случае необходимости силикагель и приостанавливают дальнейшую конденсацию. При этом образуется комплексное оединение низкого изомера хлористого

кальция; полученное таким образом твердое в-во в виде растертого цементного порошка при смешении с фосфорной к-той подвергается дальнейшей конденсации, сопровождающейся затвердеванием. А. Б.

См. также: Синтетич. соед. 9717, 9733, 9755, 9756, 9765, 9790, 9795, 9803, 9805, 9810, 9811, 9813, 9815, 9819—9820, 9831, 9909, 9316, 9920, 9935, 9937, 10043, 10044, 10152; 3138Бх, 3975Бх, 3995Бх, 4034Бх, 4037Бх, 4038Бх, 4078Бх. Природные в-ва 9918, 9919, 9926—9929, 9936, 9938, 9939, 9941, 9966, 9967, 10165—10171; 3113Бх, 3129Бх, 3156Бх, 3210Бх, 3242Бх, 3243Бх, 3295Бх, 3298Бх, 3299Бх, 3316Бх, 3335Бх, 3345Бх, 3348Бх, 3471Бх, 3472Бх, 3474—3476Бх, 3488—3492Бх, 3566—3569Бх, 3972Бх, 4031Бх, 4049Бх, 4051Бх, 4094Бх, 4109Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

10991. Фотографическая пленка и фотохимическая технология. Аймар (La pellicola fotografica e la sua tecnologia chimica. Ajmar Tullio), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 12, 1210—1222 (итал.)

Изложение особенностей свойств различных типов пленок обычных фотографич., кинематографич., фотомеханич., рентгеновских, а также описание произ-ва основы, эмульсии, светочувствительных слоев черно-белых и цветных. К. М.

10992. Скрытое изображение и теории его образования. Фрейтаг (Das latente Bild und die Theorien seiner Entstehung. Freytag), Photo-Techn. und -Wirtsch., 1955, **6**, № 5, 222, 224, 226, 228—231 (нем.)

Изложение теории образования скрытого фотографич. изображения. Библ. 33 назв. С. Б.

10993. Фотохимия фотографических эмульсий. Муттер (Photochemie der photographischen Emulsionen. Mutter E.), Photo-Techn. und -Wirtsch., 1955, **6**, № 5, 202—205 (нем.; резюме исп., франц., англ.)

Приведено общее описание строения фотографич. материалов и характеристика светочувствительных эмульсионных слоев. Дана сводка фотографич. свойств основных типов черно-белых фотоматериалов, выпускаемых различными фирмами. Кратко изложены принципы получения фотоэмульсий. Библ. 56 назв. С. Б.

10994. Проблема оптической сенсибилизации фотографических эмульсий. Цвикки (Probleme der optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen. Zwicky H.), Chimia, 1955, **9**, № 2, 37—43 (нем.)

Обзорная статья, затрагивающая строение оптич. сенсибилизаторов различных типов и связь его с положением полос сенсибилизации. Перечислены некоторые свойства красителей: вымываемость, способность к прокрашиванию основы, прочность адсорбции на галоидном серебре, способность к суперсенсибилизации и т. п., наличие или отсутствие которых определяет пригодность красителей для различных сортов фотографич. эмульсий. Н. С.

10995. Адсорбция карбоцианинов желатиной. Дикинсон (Adsorption de carbocyanines par la gélatine. Dickinson Harold Owen), Sci. et inds photogr., 1954, **25**, № 8, 311—319 (франц.)

Проводились опыты с целью получения более подробных данных о структуре агрегатов, получающихся при осаждении из водн. р-ров карбоцианинов или адсорбции их бромидом серебра и характеризующихся новой полосой спектрального поглощения в длинноволновой (J-полоса) или коротковолновой (H-полоса) зонах спектра. Подтверждено существование крит. конц-ии желатины, отвечающей максим. поглощению в J-полосе. Определялось влияние pH на полосы J (I) и H (II): I появляется при pH выше изоэлектрич. точки желатины для всех конц-ий её р-ров. Для II наблюдается зависимость нерезкая, особенно в конц. р-рах желатины. Исследовались комплексы краситель—желатина, обусловливающие появление I и II. В комплексе, дающем I, соотношение краситель : желатина возрастает с повышением pH р-ра желатины. В комплексе, дающем II, соотношение краситель : желатина значительно выше. Определялось влияние строения красителей на I и II: для определенных конц-ий р-ров желатины небольшие изменения в строении красителя оказывают значительное влияние на склонность его давать полосы I и II. Высказано предположение о возможной природе центров адсорбции в J-агрегатах; это или группы COO^- в молекулах протеина, причем цепь протеина значительно скручена, или поверхность заряженных мицелл, заряд которых зависит от общего числа свободных групп COO^-. Для выяснения природы центров адсорбции в H-агрегатах необходимо более полное знание структуры этих агрегатов. Отмечены возможность конкуренции желатины и AgBr за адсорбцию и участие фактора адсорбции сенсибилизирующих красителей на желатине в механизме оптич. сенсибилизации. Т. Т.

10996. Новые проявляющие вещества. Хилл (The newer developing agents. Hill Thomas T.), Photogr. Engng, 1954, **5**, № 4, 239—242 (англ.)

Описаны три новых проявляющих в-ва. 1. 1-фенил-3-пиразолидон (фенидон) — проявляющее в-во, дающее малоконтрастные изображения, но в сочетании с гидрохиноном образующее проявители более активные, чем метологидрохиноновые. В этих проявителях фенидон применяется в кол-вах в 5—15 раз меньших, чем метол; хорошо сохраняется в твердом виде и в р-рах; мало чувствителен к бромиду. 2. Триаминофенолтрихлоргидрат (триамол) применяется без щелочи или с малым ее кол-вом (возможный интервал pH 5—10). Не дает вуали, не требует добавления бромида; может быть использован для проявления малоформатных негативов, а также для бумаг. Имеются данные о возможности использования его в р-рах для одновременного проявления и фиксирования. 3. 8-окси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (тетра-Q) по свойствам сходен с фенидоном. Изображения с хорошим контрастом дает при сочетании с гидрохиноном, причем получаются тона от коричневого до черного, а с бензотриазолом — синечерные. К. М.

10997. Лишь правильное фиксирование приводит к получению стабильных изображений.— (Nur richtiges fixieren führt zu haltbaren Bildern.—), Photo-Techn. und -Wirtsch., 1955, **6**, № 3, XI (нем.)

Приведен ряд рекомендаций по проведению фиксирования фотографич. изображений. Указано преимущество применения кислых фиксажей. Необходимо контролировать кислотность фиксирующего р-ра, не допуская его нейтр-ции. Целесообразно введение между проявлением и фиксированием промежуточной обработки в кислом р-ре. Рекомендовано применение дубящих фиксажей; дан ряд рецептов. Подчеркнута важность окончательного промывания отпечатков и указан способ контроля полноты промывания. С. Б.

10998. Физическое усиление. Фаиелла (Il rinforzo fisico. Faiella Sergio), Progr. fotogr., 1954, **61**, № 12, 501—503 (итал.)

Рецептура усилителей и методика физ. усиления недодержанных негативов, в особенности малоформатных, без роста зернистости фотографич. изображения. И. Р.

10999. О методах устранения пузырей на фотографической бумаге. Поддубная С. Н., Бум. пром-сть, 1955, № 7, 8—10

Образование пузырей на фотобумаге при обработке наблюдается в процессе набухания подложки в р-рах

и обусловлено наличием воздуха в ее капиллярах. Пузыри возникают от расслаивания бумаги около баритового слоя, где затруднен выход воздуха. Исследовано набухание и образование пузырей фотобумаги в зависимости от различных факторов. Показано, что 1) подложка набухает сильнее, чем фотобумага; набухание наибольшее в проявляющем р-ре, меньшее — в воде и фиксаже; 2) набухание увеличивается с повышением конц-ии CH_3COOH и уменьшается с увеличением конц-ии Na_2SO_3 и Na_2CO_3 в р-рах; 3) набухание увеличивается с повышением т-ры р-ров; 4) в различных р-рах (фиксаж, р-ры Na_2SO_3 и $NaCl$) бумага набухает одинаково, при переносе в воду набухание протекает неравномерно, в первые 5 мин. промывания образуются пузыри; 5) при обработке в 5%-ных р-рах Na_2SO_3 и Na_2CO_3 и последующей промывке в воде наблюдается быстрое набухание и пузырение; в 5%-ных р-рах $Na_2S_2O_3$, нейтр. солей и к-т, дубящих р-рах формалина и квасцов с последующей промывкой наблюдается незначительное набухание без пузырения; 6) набухание в р-рах с pH 1,5—8,0 не отличается от набухания в воде; пузырения нет; сильное набухание и пузырение в р-ре $NaOH$ с pH 10—11; 7) в 1%-ном р-ре $NaOH$ набухание резко возрастает в первые минуты, затем изменяется незначительно; с повышением конц-ии $NaOH$ до 5% набухание увеличивается. Разработана методика испытания подложки обработкой в р-ре $NaOH$, лучше всего выявляющая склонность к пузырению. Указаны способы обработки, уменьшающие пузырение: 1) обработка отпечатков в дубящем фиксаже с алюмокалиевыми квасцами; 2) обработка перед промывкой в 5—10%-ном р-ре $NaCl$, 3—5%-ном р-ре CH_3COOH или H_2SO_4; 3) обработка в фиксажных р-рах с постепенно снижающейся конц-ней; 4) обработка в C_2H_5OH; 5) высушивание после проявления и фиксирования, а затем — промывание. Для полного устранения пузырения рекомендовано применение подложки с меламиноформальдегидной смолой. Такая фотобумага позволяет применять обрабатывающие р-ры при 60—70°, быстродействующие щел. проявители и глянцевание с сильным нагреванием. Т. Т.

11000 П. Фотографическая пленка со съемным слоем. Надо, Старк, Смит (Photographic stripping film. Nadeau Gale F., Starck Clemens B., Smith Carl F.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 507145, 9.11.54

Предложена фотопленка со съемным слоем, включающая временную подложку из гидролизованного с поверхности триацетата целлюлозы и постоянную подложку из ацетобутирата целлюлозы (I), скрепленную с поверхностью временной подложки водорастворимым ацетилцеллюлозным слоем (II) таким образом, что пленки могут быть отделены. На I нанесен фотографич. эмульсионный слой. I состоит из эфира целлюлозы, содержащего 12—13% ацетильных и 36—38% бутирильных групп. Ацетилцеллюлоза II содержит 13—19% ацетильных групп; II включает 25—50% клея. С. Б.

11001 П. Материал для подложки светочувствительной бумаги и способ его изготовления. Чиприано (Photosensitive paper base material and method of making the same. Cipriano John F.) [Adelphi Research and Manufacturing Co.]. Пат. США 2705685, 5.04.55

Способ обработки бумаги включает применение жидкой водн. суспензии геля основного карбоната алюминия с pH 5,5—7. Гель основного карбоната алюминия содержит 0,6—1,6 моля CO_2 на моль Al_2O_3. На обработанные и высушенные листы бумаги наносят светочувствительные хим. вещества. Т. Т.

11002 П. Светочувствительный материал и способ его получения. Эггерт (Light-sensitive material and process of its preparation. Eggert John). Пат. США 2703283, 1.03.55

Патентуется прямой способ получения позитивных отпечатков при помощи введения в целлюлозную подложку, обладающую высокой абсорбционной способностью, высокодисперсного $NJ_3 \cdot NH_3$ в качестве детонирующего эндотермич. в-ва. Абсорбирующую подложку (бумагу) пропитывают водн. р-ром, содержащим J_2 и KJ, и затем обрабатывают водн. NH_3, причем в подложке образуется $NJ_3 \cdot NH_3$ в высокодисперсной форме. Высушенный материал экспонируют короткое время через оригинал светом высокой интенсивности. При экспонировании часть $NJ_3 \cdot NH_3$ детонирует, причем степень детонации прямо пропорциональна кол-ву света, прошедшего через различные участки оригинала. С. Б.

11003 П. Клей для пленки. Батти (Film cement. Battey Robert S.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2697044, 14.12.54

Клей содержит (в %) не менее 10 ацетона, 35 метиленхлорида, 19 диоксана, 3 метилового спирта и 1 нитроцеллюлозы. И. Э.

11004 П. Фотографическая репродукционная калька. Холден (Photographic reproduction cloth. Holden J.) [Holden J. and Co. Ltd]. Англ. пат. 716546, 6.10.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 594 (англ.)]

Хорошее сцепление водонепроницаемого пленкообразующего слоя и светочувствительной эмульсии достигают обработкой основы кальки смесью масел, жиров, воска, смолы и эмульгирующего в-ва, растворимого в применяемом масле или воске. Кальку каландрируют, обрабатывают водн. эмульсией, содержащей р-р нитроцеллюлозы, коллоид и эмульгирующее в-во, после чего последовательно наносят водонепроницаемое покрытие, напр. нитроцеллюлозу или этилцеллюлозу, и фотографич. эмульсию. С. Б.

11005 П. Фотографическая защитная бумага (Photographic backing paper) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 717958, 3.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 1, 69 (англ.)]

Непрозрачная фотографич. защитная бумага толщиной менее 0,01 *см* представляет собой простой лист бумаги толщиной 0,0063—0,0080 *см*, на одну сторону которого нанесено покрытие, содержащее черный пигмент и состоящее из двух слоев: в первом (близлежащем к бумаге) черный пигмент находится в связующем в-ве из мягкой смолы, во втором — из ценна. На другую сторону бумаги нанесен более светлый пигмент Т. Т.

11006 П. Способ получения стабильных фотографических записей на слоях с солями серебра (Procédé de production d'enregistrements photographiques stables sur couches de sels d'argent) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1066101, 2.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 966 (франц.)]

Применяют эмульсионные слои, состоящие большей частью из смеси роданида и бромида серебра. К. М.

11007 П. Увеличение широты экспозиций фотографических эмульсий путем оптической сенсибилизации. Карролл (Increasing the exposure latitude of photographic emulsions by sensitizing. Carroll Burt H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2703282, 1.03.55

Увеличение фотографич. широты желатиновых галоидосеребряных эмульсий достигается раздельной сенсибилизацией к лучам красной зоны спектра равных частей одной и той же эмульсии с помощью, в одном случае, соли 3,3'-диметил-9-этил-4,5,4',5'-дибензотиакарбоцианина, а в другом — соли 3,3'-диметил-9-фенил-4,5,4'5'-дибензотиакарбоцианина, после чего обе части смешиваются. Н. С.

11008 П. Сенсибилизированные фотографические эмульсии и сенсибилизирующие красители для них. Оберт, Нотт (Sensitized photographic emulsions and sensitizing dyes therefor. Aubert P., Knott E. B.) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 700734, 9.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 4, 425 (англ.)]

Патентуется оптическая сенсибилизация фотографич. галоидосеребряных эмульсий мероцианинами общей ф-лы R—N—[CH = CH]$_n$—C = (L—L)$_m$= C—N = = C—SR′ (I) (N и C связаны через Z; C, N и C второго кольца — через CO и S), где R и R′ — алкильные или замещ. алкильные группы; L — метиновая или замещ. метиновая группа; n = 0 или 1; m = 0, 1 или 2; Z — неметаллич. атомы, необходимые для построения 5- или 6-членного гетероциклич. остатка. Нагреванием N-дитиокарбэтоксиглицина с уксусным ангидридом и $CH(OC_2H_5)_3$ при 100° получен 2-этилмеркапто-4-этоксиметилентиазол-5-он (II). Нагреванием II с четвертичными солями гетероциклич. оснований с активной метильной группой получены соответствующие (Y)-[4-(2-этилмеркаптотиазолиноно - 5)] - диметинмероцианины (I, m = 1), где (Y)—(3′-этилбензоксазоло-2′)-, т. пл. 156°, (1′-этилхино-2′)-, т. пл. 163°; (3′-этилбенаселеназоло-2′)-, т. пл. 184°; (3′-метилтиазолино-2′)-, т. пл. 129°; (3′-этилтиазолино-2′)-, т. пл. 121°; (4′-метил-3′-этилтиазоло-2′)-, т. пл. 154°; (1′-этилхино-4′)-, т. пл. 143°; (3′-этилбентиазоло-2′)-, т. пл. 173°; (4′-*p*-толил-3′-этилтиазоло-2′)-, т. пл. 182°; (3′-этил-4′,5′-бензобензтиазоло-2′)-, т. пл. 172°. Таким же способом, исходя из N-дитиокарбобензилоксиглицина, были получены (Y)-[4-(2-бензилмеркаптотиазолиноно-5)] - диметинмероцианины, где (Y) — (1′-метилпиридо-4′)-, т. пл. 172°; (1′-этилхино-2′)-, т. пл. 207°; (3′-этилбензтиазоло-2′)-, т. пл. 179°; (3′-этилбензселеназоло-2′)-, т. пл. 165°, (1′-этилпиридо-2′)-, т. пл. 152°; (1′-этилхино-4′)-, т. пл. 162°; (3′-метилтиазолино-2′)-, т. пл. 171°; (3′-этил-4,5′-бензобензтиазоло-2′)-, т. пл. 215°. Из N-дитиокарбоктилоксиглицина (т. пл. 100°) получены (Y)-[4-(2-октилмеркаптотиазолиноно - 5)] - диметинмероцианины, где (Y) — (3′-метилтиазолино-2′)-, т. пл. 81°; (3′-этилтиазолино-2′)-, т. пл. 86°; (3′-этилбензоксазоло-2′)-, т. пл. 130°; (5′-хлор-3′-этилбензтиазоло-2′)-, т. пл. 156°; (3′-этилбензтиазоло-2′)-, т. пл. 81°; (3′-этилбензселеназоло-2′)-, т. пл. 86°. Из N-дитиокарб-*н*-гексилоксиглицина (т. пл. 95°) получены (3′-этилбензоксазоло-2′)-[4-(2-*н*-гексилмеркаптотиазолиноно-5)]-диметинмероцианин, т. пл. 148°. Из N-дитиокарб-*н*-гептилоксиглицина, т. пл. 99°, получен (3′-этилбензоксазоло-2′)-(т. пл. 133°) и (3′-этилбензселеназоло-2′)- (т. пл. 112°)-[4-(2-*н*-гептилмеркаптотиазолиноно-5)]-диметинмероцианины. Из N-дитиокарбо-*н*-децилоксиглицина, т. пл. 100°, получен (3′-этилбензоксазоло-2′)-[4-(2-*н*-децилмеркаптотиазолиноно-5)]-диметинмероцианин, т. пл. 106°. Из N-дитиокарбо-*н*-додецилоксиглицина, т. пл. 111°, получен (3′-этилбензоксазоло-2′)-[4-(2-*н*-додецилмеркаптотиазолиноно-5)]-диметинмероцианин, т. пл. 103°. Из N-дитиокарбо-γ-фенилпропоксиглицина (т. пл. 122°) получен (3′-этилбензоксазоло-2′)-[4-(2-γ-фенилпропилмеркаптотиазолиноно-5)]-диметинмероцианин. Получены (полупродукты не указаны) (Y)-[4-(2-этилмеркаптотиазолиноно-5)]-β-метилдиметинмероцианины, где (Y)—(3′-этилбензоксазоло-2′)-, т. пл. 118°; (3′-этилбензтиазоло-2′)-, т. пл. 130°; (3′-этилбензселеназоло-2′)-, т. пл. 140°; (3′-метилтиазолино-2′)-, т. пл. 133°; (1′-этилхино-2′)-, т. пл. 130°; (4′-метил-3′-этилтиазоло-2′)-, т. пл. 154°; (3′-этилбензоксазоло-2′) - [4-(2-*н*-децилмеркаптотиазолиноно-5)]-β-метилдиметинмероцианин, т. пл. 68°; (3′-этилбензоксазоло-2′) - [4 - (2-*н*-децилмеркаптотиазолиноно-5)-β-этилдиметинмероцианин, т. пл. 96°, а также (3′-этилбензтиазоло-2′)- [4-(2-этилмеркаптотиазолиноно-5)]-тетраметинмероцианин, т. пл. 179°. Н. С.

11009 П. Полиметиновые красители с ацилоксигруппами. Ван-Лэр, Брукер (Acyloxy polymethine dyes. VanLare Earl, Brooker Leslie G. S.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2691652, 12.10.54

Предложены полиметиновые красители с ацилоксигруппами строения (I), где R и R′ — алкильные группы,

R′OOC—(Q, N(R′)X)C—CH=C(D)—CH=C(Q, N(R))—COOR′ (I)

содержащие 1—4 атома C; D — CH_3 или C_2H_5; Q — O или S; X — анион. С. Б.

11010 П. Сенсибилизированные фотографические эмульсии (Sensitized photographic emulsions) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 718867, 24.11.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 2, 117 (англ.)]

В качестве фотографич. суперсенсибилизатора патентуется смесь диарилокситиакарбоцианинового и мероцианинового красителей следующих строений: CH_3N — CCOR′CHCOR²C = NXCH$_3$ (N и C связаны через Z′; C и N — через Z²) (R′ и R² — одинаковые или различные, замещ. или незамещ. арилы; Z′ и Z² — атомы для заполнения бензотиазольных ядер; X — анион) и R³N — C — [CHCR⁶]$_n$ = C—CO—NR⁴—C= = C — CO — NR⁵ — CS (N и C связаны через Z³; C и C — через S; C и CS — через S) (R³, R⁴ и R⁵ — одинаковые или различные, замещ. или незамещ. алкилы; R⁶ — H, алкил или арил; n = 0 или 1; Z³ — атомы для заполнения бензотиазольного, α- или β-нафтатиазольного, бензоксазольного или хинолинового ядер). Т. Т.

11011 П. Фотографическое проявление. Якен, Ван-Дормал (Photographic development. Jaeken Jan, Van Dormael Andre Emile) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Пат. США 2695234, 23.11.54

Процесс проявления изображения в галоидосеребряном эмульсионном слое включает обработку слоя проявителем, содержащим соединение строения $Y_{(n)}$— —C_6H_4— NH — (Z)C(Z′)—SO_3M, где M — водород или водорастворимый солеобразующий катион; Y — заместитель в пара-положении к атому азота — аминогруппа, замещенная углеводородным остатком; аминогруппа, замещенная двумя углеводородными остатками; аминогруппа, замещенная двумя заместителями, образующими вместе гетероциклич. радикал; аминогруппа с заместителем, связанным с атомом C в орто-положении к Y; Z и Z¹— водород или алкил. Т. Т.

11012 П. Фотографические процессы для получения изображений путем переноса. Ланд (Photographic processes for producing prints by transfer. Land Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2702244, 15.02.55

Патентуется применение в проявляюще-фиксирующей жидкости при одноступенном процессе с переносом солей серебра (см. также РЖХим, 1954, 15490) летучих алифатич. аминов с т. пл. ниже 175° для замены щелочи. При соприкосновении тонких обработанных слоев с воздухом амины испаряются, вследствие чего снижается щелочность слоя и уменьшается образование цветной вуали из продуктов окисления проявляющих веществ. Н. С.

11013 П. Однопорошковые фотографические проявители (Single powder photographic developers) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 698311, 14.10.53 [Abridgs. Specific. Invent., Group XX, 299 (англ.)]

Патентуется однопорошковый проявитель, содержащий одно или более органич. проявляющих в-в (напр., монометил-n-аминофенолсульфат, гидрохинон, n-аминофенолхлорид или - сульфат, пирогаллол, n-оксифенилглицин, пирокатехин или амидол), фотографически совместимый щел. ингредиент, напр. борат, сульфит или карбонат щел. металла, и в качестве стабилизирующего в-ва борный ангидрид, содержащий не более 15 вес.% влаги. С. Б.

11014 П. Новые металлорганические комплексы и их применение в фотографии. **Раш, Расселл** (Nouveaux complexes organométalliques et leurs applications, notamment en photographie. Rasch Artur A., Russell Harold D.) [Kodak-Pathe]. Франц. пат. 1068805, 1.07.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 107 (франц.)]

Патентуются внутрикомплексные соединения Ti или Fe с аминополикарбоновыми к-тами алифатич. ряда, содержащими по крайней мере одну аминогруппу, каждая из которых имеет по крайней мере один атом водорода, соединенный с азотом. Соединения получают смешиванием указанных к-т или их растворимых в воде солей с соответствующими неорганич. солями, в частности с хлористым титаном. Н. С.

11015 П. Галоидосеребряный коллоидный слой для штриховых и растровых изображений. **Хейхлингер** (Halogensilber-Kolloidschicht für Strich- und Rasteraufnahmen. Heichlinger Heinrich) [Heinrich Heichlinger und Otto Perutz Trockenplattenfabrik, München G. m. b. H.]. Пат. ГФР 882957, 13.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1427 (нем.)]

Патентуется фотографич. слой, который содержит фильтровые красители и (или) десенсибилизаторы, распределенные в нем таким образом, что их конц-ия равномерно возрастает или падает по толщине слоя. С. Б.

11016 П. Получение фотографических изображений. **Нотт, Брукс** (Production of photographic images. Knott E. B., Brooks P. K.) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 708065, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 10, II 498 (англ.)]

Предложен способ получения серебряного изображения в экспонированном галоидосеребряном слое, при котором по крайней мере одна из стадий его обработки (проявление, фиксирование, промывание, сушка) протекает при наличии одного или более в-в строения X — NH — CO — CHR′— SR″, где X — остаток бензотиазола, к которому цепочка присоединена у $C_{(2)}$ и который может содержать или не содержать других заместителей; R′— алкил; R″— H, щел. металл или NH_4. 2-ацетилтиопропионамино-6-этоксибензотиазол, т. пл. 118°, был получен из 2-амино-6-этоксибензотиазола, хинолина и SAc — $CH(CH_3)$ — $COCl_2$ в диоксане при 23°. Были получены следующие соединения: 2-α-тиопропионамино-6-этоксибензотиазол, т. пл. 145—148°; 1-ацетилтиоэтан-1-карбонилхлорид, т. кип. 58—62°/1 *мм* и -1-карбоновая к-та, т. кип. 120—128°/19 *мм*; 2-1′-тиоэтан-1′-карбамилбензотиазол, т. пл. 161—162°; 6-метокси-, т. пл. 156—157°, и 6-хлор-2-1′-тиоэтан-1′-карбамилбензотиазол, т. пл. 183—186°; 2-1′-тиопропан-1′-карбамилбензотиазол, т. пл. 142—146°; 1-ацетилтиопропан-1-карбонилхлорид, т. кип. 70—72°/9 *мм*, и -пропан-1-карбоновая к-та, т. кип. 143—149°/8 *мм*. С. Б.

11017 П. Светочувствительный материал с добавкой замедлителя созревания. **Мюллер** (Lichtempfindliches Material mit einem Zusatz von Reifungsverzögerern. Mueller Fritz Walter Helmut) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. ГФР 885352, 3.08.53

В эмульсию, содержащую желатину или поливиниловый спирт, перед осаждением галоидного серебра добавляют синтетич. полипептид, получаемый полимеризацией циклич. внутримолекулярных ангидридов N-карбокси-α-аминокислот, у которых одна группа COOH и одна N-карбоксигруппа связаны с одним атомом C. Особенно пригодны полимеризаты ангидридов α-(N-карбоксиамино)-изокапроновой,-гуанидовалериановой и -d-глутаровой к-т, а также α-(N-карбоксиамино)-ω-(N′-карбобензилоксиамино)-l-капроновой к-ты. Можно применять также смешанные полимеризаты различных ангидридов. И. Е.

11018 П. Фотосенсибилизация полимерных эфиров коричной кислоты. **Минск, Ван-Дусен, Робертсон** (Photosensitization of polymeric cinnamic acid esters. Minsk Louis M., Van Deusen Werter P., Robertson Earl M.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 506430, 12.10.54

Предложен состав фотомеханич. светочувствительного слоя, состоящего из эфира коричной к-ты и поливинилового спирта. Для сенсибилизации слоя применяют ароматич. нитросоединение общего строения R — NO_2, где R — одноядерный арильный радикал, содержащий 1—3 замещающие группы (NO_2, NH_2, OH, Cl, Br, фенильная, алкильная, алкокси-, фенокси-, диалкиламино-, формильная, трифторметильная или конденсированная фенильная группа), напр. 2-хлор-4-нитроанилин. Мононитросоединения не должны содержать: 1) COOH- и SO_3H-групп; 2) NH_2-, OH- и формильной групп в орто-положении к нитрогруппе; 3) NH_2- и OH-групп в орто-положении друг к другу. С. Б.

11019 П. Способ изготовления светочувствительных или нейтральных слоев из желатины и подобных коллоидов (Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlichen oder von neutralen Schichten aus Gelatine oder ähnlichen Kolloiden) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ГФР 903528, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10396 (нем.)]

Способ приготовления смачивателя для желатиновых р-ров состоит в том, что малорастворимое или нерастворимое в воде органич. соединение, содержащее не менее 8 атомов C в цепи (спирт, эфир, к-та и т. д.), эмульгируют в желатиновом или клеевом р-ре. Эмульсию вводят в галоидосеребряную желатиновую эмульсию или вспомогательный желатиновый р-р. Пригодными для этой цели являются, напр., жирная к-та, получаемая из парафина, состава $C_{10}H_{20}O_2$, синтетич. спирт $C_{13}H_{27}OH$, метилдодециловый эфир и изодецилфенол. И. Э.

11020 П. Способ повышения сохраняемости фотографических обрабатывающих растворов, способных окисляться (Verfahren zur Erhöhung der Haltbarkeit oxydierbarer photographischer Behandlungsbäder) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ГФР 903654, 8.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1424 (нем.)]

Действие гидроксиламина, известного в качестве в-ва, препятствующего окислению, значительно увеличивается от прибавления азотсодержащих поликарбоновых к-т, которые сами не обладают этим действием. На 1 *л* р-ра берут 5 *г* гидроксиламина солянокислого и 1—10 *г* указанных к-т, напр. триметиламинотрикарбоновой, тетраметилдиаминоэтантетракарбоновой и ω·ω′-диметиламинодиэтиламинодикарбоновой кислот. К. М.

11021 П. Получение фотографических изображений путем мигрирующего переноса. **Меррей** (Production of photographic images by migratory transfer. Murray H. D.) [Ozalid Co., Ltd]. Англ. пат. 715196, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 3, i418 (англ.)]

Найдено, что плотность окраски перенесенного изображения зависит от выбора в-ва, применяемого в качестве центров проявления. Она может быть усилена введением в материал для переноса высокоэнергичного проявляющего в-ва. В соответствии с этим центры проявления состоят из колл. гидратированного CuS, который получают в среде защитного гидрофильного коллоида — желатины. Высокоэнергичным фотографич. проявляющим в-вом может служить гидрохинон или смесь гидрохинона и метола. Материал для переноса может также включать один или более р-рителей галоидного серебра, фиксаторы, в-ва для улучшения цвета изображения или пластификаторы. Т. Т.

11022 П. Способ получения фотографических изображений из желтых красителей. Ф р ё л и х, Т а п п е (Verfahren zur Herstellung von gelben photographischen Farbstoffbildern. F r ö h l i c h A l f r e d, T a p p e W e r n e r) [VEB Film- und Chemiefaserwerk Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 7926, 19.08.54

В качестве недиффундирующих желтых компонент цветного проявления патентуются продукты взаимодействия многоосновных органич. к-т или их производных (ангидридов) с аминоацилацетиларилидами, напр. моноамида ангидрида малеиновой к-ты и 4'-аминобензоилацетил-3-амино-4-метилоктадециламинобензойной к-ты. Арильный или аминоацилацетильный остаток (или оба) содержат заместители, препятствующие диффузии компоненты в желатиновом слое; арилидный остаток содержит одну или несколько групп, улучшающих растворимость компонент в воде. С. Б.

11023 П. Азокомпоненты для диазотипии. З ю с (Azokomponenten für die Diazotypie. S ü s O s k a r) [Kalle und Co. A.-G.]. Пат. ГФР 896453, 14.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 13501—13502 (англ.)]

Оксиалкиламиды (ОА) ароматич. оксикарбоновых к-т (ОК) пригодны в качестве азокомпонент для диазотипии. ОА применяют в комбинации с *п*-аминодиазосоединениями для изготовления светочувствительных материалов, в особенности синей светокопировальной бумаги. Обладая хорошей растворимостью в воде или водн. спирте, ОА легко наносятся на подложку из бумаги, ацетилцеллюлозы, нитроцеллюлозы. ОА получают обработкой эфиров ОК первичными или вторичными аминоспиртами. Теплый р-р 0,4 *г* 2-оксиэтиламида (ОЭ) 3-окси-2-нафтойной к-ты (I) в 50 *мл* воды и 6 *мл* изопропилового спирта прибавляют к р-ру 2,5 *г* двойной соли 1-диметиламино-4-диазобензола с $ZnCl_2$, 3 *г* тиомочевины, 2 *г* нафталинтрисульфокислоты и 3 *г* лимонной к-ты в 50 *мл* воды. Синий светокопировальный материал получают при пропитке бумаги этой смесью; при экспозиции на свету и проявлении NH_3-газом получают темносинее изображение. Нагреванием 202 *г* метилового эфира 3-окси-2-нафтойной к-ты с 41,2 *г* 29%-ного водн. р-ра моноэтаноламина при 130° получают I, т. пл. 134°. В качестве азокомпонент для диазотопии пригодны также следующие ОА: ОЭ 6-окси-2-нафтойной к-ты, т. пл. 208°; ОЭ 8-окси-2-нафтойной к-ты; ОЭ 3,7-диокси-2-нафтойной к-ты; NN-*бис*-2-оксиэтиламид 3-окси-2-нафтойной к-ты, т. пл. 158°; ОЭ 2-окси-4-метилбензойной к-ты, т. пл. 74° (из бзл.); ОЭ салициловой к-ты, т. пл. 118°; ОЭ 2,5-диметил-6-оксибензойной к-ты, т. пл. 114°; ОЭ 2-изопропил-5-метил-6-оксибензойной к-ты, т. пл. 101°; N-(2,3-диоксипропил)-амид салициловой к-ты; ОЭ 2,4-диоксибензойной к-ты, т. пл. 167°; ОЭ 3,5-диоксибензойной к-ты, т. пл. 187°; ОЭ 4-метокси-2-оксибензойной к-ты, т. пл. 74°: N-(2,3-диоксипропил)-амид 3-окси-2-нафтойной к-ты; ОЭ 5-метил-6-оксибензойной к-ты, т. пл. 48°. В. У.

11024 П. Цветные компоненты — производные галоидоангидридов ароматических сульфокислот. Б а р р, С а л м и н е н, У э й с б е р г е р (Aromatic sulfonyl halide couplers for color photography. B a r r C h a r l e s R., S a l m i n e n I l m a r i F., W e i s s b e r g e r A r n o l d) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2678882, 18.05.54

Галоидосеребряная эмульсия в качестве компоненты цветного проявления содержит в-во из группы соединений строения: *пери*-(COOH)(CONHR)·$C_{10}H_5(SO_3H)$, *о*-(COOH)(CONHR)$C_6H_3(SO_3H)$, *пери*-(COOH)(CONHR)-$C_{10}H_5(SO_2X)$, *о*-(COOH)(CONHR)$C_6H_3(SO_2X)$, где R — реакционноспособная группа для сочетания с проявляющим в-вом ароматич. амином с первичной аминогруппой, а X — галоид. Л. К.

11025 П. Цветные компоненты с сульфамидными группами в фотографических эмульсиях со смешанными частицами. К р е с м а н, Ф и р к (Sulfamyl couplers in mixed packet photographic emulsions. C r e s s m a n H o m e r W. J., F i e r k e S c h e n r i n g S.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2698795, 4.01.55

Предложен способ изготовления фотографич. эмульсий со смешанными частицами, заключающийся в получении смеси недиффундирующей компоненты цветного проявления (I), желатиновой галоидосеребряной эмульсии и водорастворимой соли полимера (II), причем I добавляется к одному из ингредиентов до добавления третьего ингредиента. Непосредственно после введения II pH смеси доводится до 7. К смеси при перемешивании добавляют р-р полимерного соединения с углеродной цепью, содержащей повторяющиеся фенильные, карбоксильные и амидогруппы, и получают суспензию частиц галоидного серебра, желатины и полимера, содержащих I. I выбирается из в-в, включающих сульфамидобензамино-(III), ди-III-, алкил-III-, диалкил-III-, аминоалкил-III-, диаминоалкил-III-, оксиалкил-III-, диоксиалкил-III-, фенилалкил-III- или дифенилалкил-III-группу; II — из сополимеров метакриловой к-ты — метил-α-метакрилата, альгина, карбоксиметилцеллюлозы или сульфата целлюлозы. С. Б.

11026 П. Фотографические эмульсии со смешанными частицами, содержащие полимерные компоненты. Г о д о в с к и й, М и н с к (Mixed packet photographic emulsions using resin couplers. G o d o w s k y L e o p o l d, M i n s k L o u i s M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2698797, 4.01.55

Предложена фотографич. эмульсия, содержащая смесь гидрофильного водопроницаемого коллоида, напр. желатины, галоидного серебра, чувствительного к одной зоне видимого спектра, и нерастворимой недиффундирующей полимерной компоненты строения — $CH_2[-(R)CH]_x-(R'')C(COOH)[-CH_2]_y-(R'')$-·C(CONHR') — или ее нерастворимой в воде соли; R — H, фенильный, алкильный, карбоксиалкильный, алкокси- или ацилоксиостаток; *x* и *y* — число 0—1; R' — образующая краситель группа, включающая арильную группу и способная реагировать с продуктом окисления проявляющего в-ва — ароматич. амина с первичной аминогруппой; R'' — H или алкил. Кроме того, эмульсия содержит еще смесь гидрофильного водопроницаемого коллоида, галоидного серебра, чувствительного к иной зоне видимого спектра, чем в первой смеси, и недиффундирующей полимерной компоненты указанного строения, но имеющей иные, чем в первом случае, активные группы и образующей при цветном проявлении иной краситель. С. Б.

11027 П. Материал для получения отпечатков, чувствительный к давлению. Г р и н (Pressure sensitive record materials. G r e e n B a r r e t t K.) [The National Cash Register Co.]. Канад. пат. 505197, 17.08.54 (англ.)

Патентуется материал, чувствительный к давлению, для изготовления отпечатков. На подложку, напр. ткань, нанесен слой тесно расположенных твердых частичек нескольких дающих окраску реагентов и инертного органич. материала, изолирующего указанные частички от взаимного соприкосновения, при котором протекает цветная р-ция. Один из реагентов представляет собой электронодонорное ароматич. соединение с системой двойных связей, которое может при участии в электронной акцепторнодонорной р-ции на твердой поверхности обратимо переходить в более высоко поляризованную конъюгированную форму с характерной окраской. Вторым реагентом служит твердое неорганич. в-во в виде мелких частичек для получения большой адсорбирующей поверхности. Оно имеет кислотный характер по отношению к первому реагенту, чтобы служить акцептором электронов при адсорбционном контакте с ним. Приложение давления на материал при получении отпечатков разрушает изолирующую среду и создает условия для адсорбционного контакта частичек реагентов и протекания цветной р-ции. В качестве органич. реагента могут применяться в-ва общего строения *n*-$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH(R)-C_6H_4-$ $-N(CH_3)_2$-*n*, где R — OH или OCH_3 а также 3,3-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-фталид или 4′-(*n*-диметиламинофенилазо)-бензанилид. С. Б.

11028 П. Процесс изготовления чувствительного к давлению материала для получения отпечатков. Грин (Process of making pressure sensitive record material. Green Barret K.) [National Cash Register Co.]. Канад. пат. 505198, 17.08.54

Предложен процесс изготовления чувствительного к давлению материала для получения отпечатков. На подложку наносят слой твердых частичек нескольких реагентов в изолирующей среде из органич. пленкообразующего колл. в-ва, предохраняющего эти частички от взаимного контакта, при котором протекает р-ция с образованием окрашенных в-в. По крайней мере один из этих реагентов является неорганич. в-вом (I), а другой — органич. соединением (II), способным адсорбироваться на первом, напр. 3,3-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-фталид; смесь 3,3-*бис*-(*n*-диметиламинофенил)-6-диметиламинофталида и тетраметилбензидина. Эти реагенты выбраны таким образом, что при контакте без жидкой ионизирующей среды они реагируют с образованием характерной окраски. II является электронодонорным ароматич. соединением с системой двойных связей, которое в результате акцепторно-донорной хим. р-ции на твердой поверхности способно обратимо переходить в более высоко поляризованную конъюгированную форму, приобретая при этом характерную окраску. I применяется в форме мелких частичек для создания большой адсорбционной поверхности и является кислым по сравнению с II с тем, чтобы служить акцептором электронов при адсорбционном контакте с II. С. Б.

11029 П. Осаждение азокрасителей в галоидосеребряных эмульсиях гуанидиновыми или бигуанидиновыми соединениями, содержащими длинные алкильные цепочки. Спранг (Precipitation of azo dyes in silver halide emulsions by means of guanidine and biguanide compounds containing long alkyl chains. Sprung Joseph A.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2704710, 22.02.55

Патентуется фотографич. галоидосеребряная эмульсия, содержащая азокраситель, устойчивость которого к диффузии в эмульсии обеспечивается добавлением небольшого кол-ва соединения следующего строения $(R^1)(R^2)N-C(=NH)-NH-C(=NH)-$ $-N(R^3)(R^4)$, где R^1— ароматич. радикал, связанный с алкильной цепочкой по крайней мере из 8 атомов C; R^2 и R^3 — водород, алкил или арил и R^4 водород или алкил. Т. Т.

11030 П. Обработка экспонированных многослойных фотоматериалов. Смит (Processing of exposed multilayer photographic materials. Smith E. A.) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 711025, 23.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 12, ii765 (англ.)]

Изображение в экспонированном многослойном фотоматериале, включающем по крайней мере два различно сенсибилизированных галоидосеребряных слоя, получают путем проявления цветным проявителем, содержащим азол с SH-группой, в присутствии компоненты цветного проявления. Экспонированный материал проявляют при 54° в р-ре, содержащем 2-амино-5-диэтиламинотолуолхлорид 2 *г*, Na_2SO_3 2 *г*, Na_2CO_3 20 *г*, KBr 2 *г* и 1-фенил-5-тиотетразол 0,1 *г* в воде (до 1 *л*). С. Б.

См. также: 9837

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

11031. Эфирные масла, производящиеся в Австралии. Пенфолд, Уиллис (The essential oil industry of Australia. Penfold A. R., Willis J. L.), Econ. Bot., 1954, 8, № 4, 316—336 (англ.)

Описаны эф. масла, имеющие значение в австралийской пром-сти (Eucalyptus australiana, E. dives, E. numerosa, E. macarthur; E. citriodora, Leptosperum citratum, Backhousia citriodora, Boronia megastigma, Eucarya spicata и др.) Т. Р.

11032. Парфюмерные материалы. II, III. Бедукян (Progress in perfumery materials II, III. Bedoukian Paul Z.), Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1954, 63, № 3, 183—186; № 4, 267—270 (англ.)

Сообщение II. Обзор работ, опубликованных в 1950—1953 гг. в области синтеза новых душистых в-в. Библ. 94 назв.

Сообщение III. Обзор работ по эфирным маслам, терпенам, сесквитерпенам и анализу. Библ. 103 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 6555. И. В.

11033. Достижения в современной французской косметике. Морелль (La contribution francaise á la cosmétologie moderne. Morelle Jean), Inds parfum., 1955, 10, № 3, 98—100 (франц.)

11034. Достижения в современной германской косметике. Янистин (L'apport de l'allemagne à la cosmétologie moderne. Janistyn Hugo), Inds parfum., 1955, 10, № 3, 114—115 (франц.)

11035. Достижения в современной американской косметике. Наварр (La contribution américaine á la cosmétologie moderne. NavarreMaison G. de), Inds Parfum., 1955, 10, № 3, 116—118 (франц.)

11036. Достижения в современной английской косметике. Уэлс (Un aperçu de la contribution anglaise á la cosmétologie moderne. Wells F. W.), Inds Parfum., 1955, 10, № 3, 119—121 (франц.)

11037. Достижения в современной бельгийской косметике. Деми (L'apport de la Belgique à la cosmétologie moderne. Demi J. A.), Inds parfum., 1955, 10, № 3, 122—124 (франц.)

11038. Достижения в современной итальянской косметике. Ровести (La contribution italienne à la cosmétologie moderne. Rovesti Paolo), Inds parfum., 1955, 10, № 3, 125—126 (франц.)

11039. Достижения в современной швейцарской косметике. Аваллъ (La contribution suisse à la cos-

métologie moderne. A v a l l e N a d j a), Inds parfum, 1955, 10, № 3, 127—128 (франц.)

11040. Губные помады. К и т л е р (Lipsticks. K e i t h l e r Wm. R.), Drug and Cosm. Ind., 1955, **76**, № 3, 330—331, 425—429 (англ.)

Описание красителей, применяющихся для губных помад. Н. Л.

11041. Смягчающие кремы. Часть II. У э л с (Emollient creams. Part 2. W e l l s F. V.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 3, 291, 292, 294, 296 (англ.)

Рассмотрены составы, способы действия и вопросы произ-ва смягчающих кремов. Часть I см. РЖХим, 1953, 5617. Н. Л.

11042. Вещества, подавляющие действие ферментов. Ч и ф е л л и (Anti-enzymes. C i f e l l i T h o m a s, J r), Drug and Cosm. Ind., 1953, **73**, № 3, 318—319, 383, 394, 396—400 (англ.)

Предложено (южноафриканские пат. 16272 и 17041) применение в стоматич. препаратах в-в общей ф-лы: R — CO — NR′— CH_2—COOX [где R—CO— лауроил, пальмитоил или миристоил, R′— H или CH_3, а X — H, Na, K, NH_4, $NH_2C_2H_4OH$, $NH(C_2H_4OH)_2$ или $N(C_2H_4OH)_3$], способных подавлять действие ферментов кислотообразующих бактерий полости рта. Эти в-ва вводятся в кол-ве 0,5—5% в зубные пасты, порошки и кремы, полоскания для рта и жевательные резинки (приведены рецепты). М. К.

11043. О применении в косметике аминокислот. А н д р е а ц ц и (Über die Verwendung von Aminosäuren in der Kosmetik. A n d r e a z z i N e l l y), Prakt. Chem., 1954, **5**, № 8, 186 (нем.)

При действии пепсина в кислой среде белковые в-ва, находящиеся в эпидермисе, разрушаются, в результате чего открываются выходы желез. Для этой цели применяется примочка, состоящая из пепсина (1 *г*), 8%-ной HCl-к-ты (1 *г*), глицерина (20 *г*), воды (178 *г*). В случае раздражения кожи HCl рекомендуется применять лимонную или молочную к-ты. Хорошие результаты дало применение глутаминовой к-ты, а также свежего коровьего молока (примочки в течение 20 мин.) А. В.

11044. Приборы для определения цвета. Ж и й о (La mesure des couleurs. G i l l o d), Parfum. mod., 1954, **46**, № 41, 8—14 (франц.)

Доклад на Французском о-ве косметологов. Изложены метод и способы оценки цвета. Рассмотрена применяющаяся для этого аппаратура (монохроматич. и трихроматич. колориметры, спектрофотометр). Н. Л.

11045. Цвет, получающийся в результате растирания и смешивания цветных пигментов. А л ь к ь е (La couleur résultant du broyage et du mélange de pigments colorés. A l q u i e r R.), Parfum. mod., 1954, **46**, № 41, 15—21 (франц.)

Доклад на Французском о-ве косметологов. Обсуждается зависимость окраски препарата от структуры и способа обработки красителей. Н. Л.

11046 П. Процесс выделения эфирных масел и эссенций. Р о м а н я н (Procédé de séparation des essences aromatiques et des huiles essentielles de leurs supports naturels. R o m a g n a n L u c i e n). Швейц. пат. 291200, 1.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 21, 4743 (нем.)]

Для выделения эфирных масел и эссенций сырые материалы подвергают воздействию ультразвука. Н. Ф.

11047 П. Способ получения заменителей ветиверового масла. В е й с с е н б о р н (Verfahren zur Herstellung von Austauschstoffen für Vetiveröl. W e i s s e n b o r n A l b e r t) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4429, 8.09.54

Способ произ-ва заменителей ветиверового масла состоит в том, что 2-оксо-4,4′-диметил-4-фенилбутан и его гомологи восстанавливают в 2-окси-4,4′-диметил-4-циклогексилбутан и последний окисляют в кетон. 2000 ч. 2-оксо-4,4′-диметил-4-фенилбутана, полученного конденсацией бензола с окисью мезитила в присутствии хлористого алюминия, обрабатывают водородом с 100 ч. высокоактивного Ni-катализатора под давлением ~20—50 *атм* при 180—200°. Полученный спирт фракционируют (т. кип. 124—126°/6—7 *мм*), выход 95%. Для получения кетона 800 ч. спирта смешивают с 800 ч. лед. CH_3COOH и 1200 ч. воды. К этой смеси приливают в течение 2 час. при 5—10° 1000 ч. 50%-ной серной к-ты, в которой растворено 400 ч. бихромата натрия. Перемешивают еще 2 часа при т-ре 20—25°. Полученный кетон фракционируют в вакууме, т. кип. 96—100°/4—5 *мм*, выход 87%, семикарбазон, т. пл. 155—157°. Оба в-ва или их гомологи могут применяться вместе или каждый в отдельности в самых различных душистых смесях, но особенно для получения искусств. ветиверового масла. Рецептура искусств. ветиверового масла (в ч.): эфирное кедровое масло 30; копайское бальзамовое масло 20; метиловый спирт 5; ветиверовое бурбоновое масло 25; 2-окси-4,4′-диметил-4-циклогексилбутан 14; 2-оксо-4,4′-диметил-4-циклогексилбутан 6. А. Б.

11048 П. Способ получения заменителя перечного масла. В е й с с е н б о р н (Verfahren zur Herstellung eines Austauschstoffes für Pfefferöl. W e i s s e n b o r n A l b e r t) [VEB Farbenfabrik Wolfen], Пат. ГДР 4433, 2.09.54

Способ получения 1-окси-3-метил-4-изогексилциклогексана (I), входящего в состав перечного масла, заключается в конденсации изогексилена с *м*-крезолом в присутствии смеси серной к-ты и лед. CH_3COOH или BF_3 и последующем гидрировании полученного 1-окси-3-метил-4-изогексилбензола (II) в присутствии скелетного никелевого катализатора. I — бесцветное масло, т. кип. 128—130°/4—5 *мм*. 1500 ч. *м*-крезола смешивают с 50 ч. BF_3, к смеси добавляют в течение 4 час. при перемешивании 300 ч. изогексилена. Р-ция ведется вначале при 50°, а затем в течение нескольких часов при 95—100° (пока не проконденсируется весь изогексилен). Отгоняют избыток *м*-крезола. При 126—132°/4—5 *мм* отгоняется 540 ч. II, который промывают содовым р-ром и снова фракционируют. 1500 ч. II гидрируют в присутствии 50 ч. никелевого катализатора (высокоактивного скелетного или на носителе) при 10—50 *атм* и 180—200°. После поглощения 3 молей водорода вакуумной перегонкой продукта р-ции при 126—132/4—5 *мм* получают 1450 ч. I. Приводится состав искусств. перечного масла и композиции «Шипр», содержащих 97 ч. и 3,5 ч. I соответственно. А. Б.

11049 П. Способ приготовления душистых веществ. В е й с с е н б о р н (Verfahren zur Herstellung von Riechstoffen. W e i s s e n b o r n A l b e r t) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 5051, 18.09.54

В качестве душистых в-в предложены соединения, получающиеся при конденсации фенола или его гомологов с терпенами (камфен, пинен, дипентен) или спиртами (борнеол, изоборнеол и их гомологи), последующего гидрирования их до соответствующих замещ. циклогексанолов и окисления полученных спиртов до кетонов. Смеси этих в-в друг с другом и с другими душистыми в-вами могут служить заменой тропич. эфирных масел. 1200 ч. 1-окси-2-метил-4-камфилбензола (т. кип. 196—204°/5—6 *мм*), полученного конденсацией *о*-крезола с камфеном в р-ре BF_3 в лед. CH_3COOH при многочасовом нагревании при 100°, гидрируют с 30 ч. скелетного Ni при 40 *атм* и 180°. Получают 1150 ч. 1-окси-2-метил-4-камфилциклогексана (I) (т. кип.

172—178°/4—5 *мм*) — жидкость с запахом санталового дерева. К 400 ч. **I**, 800 ч. лед. CH_3COOH и 200 ч. воды добавляют при перемешивании 480 ч. 50%-ного р-ра H_2SO_4 и 160 ч. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (за 1—1,5 час. при 20—25°). Разбавляют водой, отделяют масло и фракционируют в вакууме. Получают 320 ч. 1-оксо-2-метил-4-камфилциклогексана (**II**) (т. пл. семикарбазона 208—210°) с запахом санталового дерева, более интенсивным, чем у **I**. Аналогично конденсацией камфена с фенолом получают 1-окси-4-камфилбензол (т. кип. 185—190°/4—5 *мм*), из него 1-окси-4-камфилциклогексан (**III**) (т. кип. 175—180°/4—5 *мм*) и 1-оксо-4-камфилциклогексан (**IV**) с т. кип. 160—165° (т. пл. семикарбазона 206—207°). **III** и **IV** обладает приятным запахом с оттенком кедрового дерева. Предложена рецептура смесей душистых в-в с запахом: опопонакса, мускуса, сантала и др., содержащих **I**, **II**, **III** и **IV**. Г. С.

11050 П. Способ приготовления душистых веществ. Вейссенборн (Verfahren zur Herstellung von Riechstoffen. Weissenborn Albert) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГФР 8201, 6.11.54

Патентуется применение в качестве душистых в-в оксиалкокситерпенциклогексанов (запах сандалового масла) и соответствующих кетонов (запах ветиверии) и способ их получения, отличающийся тем, что оксиалкокситерпенбензолы гидрируют в присутствии высокоактивного Ni-катализатора; полученные оксиалкокситерпенциклогексаны далее могут быть окислены до кетонов. 1000 ч. 1-окси-2-метокси-4-камфилбензола (т. кип. 205—215°/7—8 *мм*, синтезированного конденсацией гваякола с камфеном в присутствии фторида бора) продолжительно гидрируют при 180—200° и 4 *ат* в присутствии 30 ч. Ni-катализатора; выход 1-окси-2-метокси-4-камфилциклогексана (**I**) 870 ч., т. кип. 190—195/7—8 *мм*, бесцветная вязкая жидкость с запахом сандалового масла. 300 ч. **I** в 600 ч. лед. CH_3COOH и 150 ч. воды обрабатывают р-ром 120 ч. $Na_2Cr_2O_7$ в 360 ч. 50%-ной H_2SO_4 1—1,5 часа при 20—25°, перемешивают еще 1 час, разбавляют водой, отделяют масло и перегоняют; выход 1-оксо-2-метокси-4-камфилциклогексана 225 ч., т. кип. 170—175°/4—5 *мм* (запах сандалового масла с направлением ветиверии). Аналогично из 1-окси-2-этокси-4-камфилбензола получают 1-окси-2-этокси-4-камфилциклогексан, т. кип. 215—225°/4—5 *мм*, который далее превращают в соответствующий кетон. Приведены 3 композиции, в состав которых входит 1-окси-3-метокси-, 1-окси-3-этокси- и 1-метокси-4-камфилциклогексан. М. К.

11051 П. Продукт из ланолина. Гриффин (Lanolin product. Griffin William C.) [Atlas Powder Co]. Канад. пат. 498235, 8.12.53

Патентуются продукты алкоголиза ланолина, образующие с водой эмульсию типа «масло в воде». Указанные продукты получают при нагревании 1 моля ланолина с 0,5—6 вес. ч. (но не более 2,5 молей) оксиэтиленового эфира этиленгликоля, пропиленгликоля, глицерина или сорбита, причем отношение оксиэтиленовой части молекулы эфира к спиртовой составляет от 0,5 до 20. М. К.

11052 П. Продукты из ланолина. Гриффин (Lanolin products. Griffin William C.) [Atlas Powder Co.]. Канад. пат. 502858, 25.05.54

Патентуются производные ланолина, получающиеся путем взаимодействия (при повышенной т-ре) ланолина, олеиновой к-ты и полиоксиэтиленового эфира, который представляет собой смесь в-в, образующихся при р-ции 2,9—9,7 ч. (по весу) окиси этилена с 1 ч. 80—100%-ного (водн.) сорбита. Пропорции ланолин и эфир находятся в отношении 0,75—2, а кол-во олеиновой к-ты стехиометрически эквивалентно содержанию гидроксилов. Полученные продукты по внешнему виду и консистенции похожи на ланолин и растворимы в минер. масле. М. К.

11053 П. Производство порошкообразных парфюмерных продуктов (Manufacture of pulverulent perfumed products) [Marchon Products, Ltd]. Англ. пат. 716882, 13.10,54 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1955, **28**, № 1, 76 (англ.)]

Патентуется усовершенствование произ-ва порошкообразных косметич. продуктов (шампуней, пудр и др.), содержащих адсорбенты (напр., кизельгур, тальк или смолообразные продукты конденсации), для парфюмерных в-в. Порошкообразный носитель для указанных препаратов, полученный высушиванием водн. р-ра Na_2SO_4 путем распыления, легко адсорбирует 10—20% (от собственного веса) парфюмерного материала (Na_2SO_4, высушенный в печи, адсорбирует ⩽2%); растворяется в воде (что особенно ценно для шампуней) и обладает сыпучестью, не ухудшающейся при введении остальных ингредиентов. М. К.

См. также: 9898

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

11054. Как упростить технические условия на каучук. Арнцен (How to simplify your rubber specifications. Arntzen C. E.), Prod. Engng, 1954, **25**, № 1, 142—143 (англ.)

Предлагается упрощенная классификация каучуков и каучукоподобных материалов, основанная на поведении их в маслах нефтяного происхождения и при нагревании. М. Л.

11055. Каучук. Определение щелочного числа латекса.— (Kautschuk. Bestimmung der KOH-Zahl von Latex. FK 20-Kautschuk SVMT. TK 21-UK Kautschuk VSM. 2. Entwurf.—) Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 8, 272 (нем.)

Швейцарский стандарт на определение щел. числа конц. или консервированного натурального латекса (невулканизованного) потенциометрич. титрованием. М. Л.

11056. Батекс. Хеллер (Něco o batexu. Heller Ladislav), Kožařství, 1955, **5**, № 1, 11—12 (чеш.)

Обувной клей батекс состоит из 30%-ного хлоропренового латекса, в который введен р-р канифоли в бензине (1 : 1) и растворенный в воде столярный клей (на 150 *кг* латекса с 2,5—3 *кг* клея, 7—7,5 *кг* воды и 30 *кг* р-ра канифоли). Тщательно размолотую канифоль всыпают в бензин и перемешивают до полного растворения, затем вливают р-р в подогретый латекс, нагревают смесь до 30—35° и тонкой струей вливают р-р клея. Если клей при застывании р-ра выпадает, то смесь разогревают до полного растворения. Все в-ва должны быть высококачественными (канифоль светлая, без осадка в бензиновом р-ре, вода — конденсат, бензин без маслянистых примесей). З. Б.

11057. Производство полых изделий из латекса отливкой с коагуляцией. Брабер, Рамсдонк (Das Koagulant-Gußverfahren für die Herstellung von Hohlkörpern aus Latex. Braber P., Raamsdonk G. W. van), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 2, WT45—48WT (нем.)

См. РЖХим, 1955, 44519.

11058. Изучение некоторых веществ, термосенсибилизирующих латекс гевеи. Парьянт (Étude de certains agents de thermosensibilisation du latex d'hévéa. Pariente Claude), Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 133—137, 162 (франц.; резюме англ.)

Изучалось термосенсибилизирующее действие триацетина, нитрометана и нитропропана. Эти в-ва мо-

гут заменить обычно применяемые кремнефтористый натрий и аммонийные соли. Они дают более прочные гели в присутствии ZnO (3 вес. ч.). Оптимальная дозировка 2 вес. ч. (на 100 вес. ч. каучука). Латексные смеси с указанными в-вами устойчивы при комнатной т-ре и легко желатинируются при 50—70°, обладают хорошей механич. устойчивостью и дают вулканизаты с очень высокими физ.-мех. свойствами и хорошим сопротивлением старению. Нитрометан придает вулканизатам коричневую окраску. М. М.

11059. **Деструкция полиизобутилена под действием азотной кислоты. Захаров Н. Д., Павлов С. А.,** Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1955, сб. 5, 81—87

Исследовались структурные изменения полиизобутилена под воздействием азотной кислоты при ~ 20 и 70°. При этом сильно падает относительная вязкость р-ров полиизобутилена, повышение т-ры обработки ускоряет процесс окислительной декструкции. Наблюдается некоторое качеств. различие в процессе воздействия азотной к-ты на полиизобутилен при различных т-рах: при повышенной т-ре образуется некоторое кол-во нитрогрупп. З. Т.

11060. **Силиконовые эластомеры и их применение в электротехнике. Бернистон** (Silicone elastomers. Applications in the electrical industry. Burniston R. L.), Electr. Rev., 1954, **155**, № 20, 753—757 (англ.)

Обзор свойств и применения электроизоляционных материалов на основе полиорганосилоксанового каучука. Библ. 5 назв. А. Ж.

11061. **Морфология каучукоподобных силиконовых полимеров, вулканизующихся серой. Хаузер** (The morphology of a sulfur-vulcanizable rubber-silicone polymer. Hauser Ernst A.), Rubber Age, 1955, **77**, № 1, 73—76 (англ.)

Исследовалась морфология кремнийорганич. смолы марки «Dow Corning 410 Gum» (I)— прозрачного, бесцветного, весьма вязкого полимера, смешивающегося и вулканизующегося с НК или с СК. В сочетании с бутилкаучуком и в смеси с печной сажей, ZnO, S, селеновым препаратом (Ethyl Selenac) и меркаптобензотиазолом I повышает стойкость резины к окислению, к действию горячих масел, O_3 и к атмосферным влияниям. Вулканизаты I с нитрильным каучуком (50 : 50) не трескаются при воздействии O_3 свыше 8 час. Морфологически исследовались смеси: I с бутилкаучуком и I со смокед шитом, содержащие органофильный каолин. Полученные результаты показывают различное поведение исследованных смесей и влияние состава и вулканизации на характер получающихся микроскопич. образований. М. Л.

11062. **Составление смесей из силиконового каучука. III. Килбурн, Дод, Стасиунас** (Compounding of silicone rubber, III. Kilbourne F. L., Doede Clinton M., Stasiunas Keistutis J.), Rubber World, 1955, **132**, № 2, 193—200 (англ.)

Противоокислители уменьшают избыточное структурирование силиконового каучука, вызываемое применением кремнеземных наполнителей гидрофобизированных обработкой гидроксилсодержащими алкильными соединениями. Лучшие результаты дают: дифениламин, монобензиловый эфир гидрохинона, 2,6-ди-*трет*-бутил 4-метилфенол и ди-*трет*-алкилгидрохиноны. Для получения вулканизатов с высокой прочностью с указанными наполнителями необходимо, чтобы молекулярный вес каучука был не ниже 400 000. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 35957. М. М.

11063. **Пределы применения силиконовых каучуков по сравнению с некоторыми теплостойкими органическими эластомерами. Петер** (Die Einsatzgrenzen von Siliconkautschuk im Vergleich zu einigen wärmebeständigen organischen Elastomeren. Peter Julius), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 3, WT59—WT63 (нем.)

Проведено сравнение температурной зависимости основных физ.-мех. свойств (сопротивление разрыву, твердость, эластичность, остаточные деформации) и их изменения после старения для теплостойких резин из хлоропренового, бутадиенакрилнитрильного и бутилкаучука и вулканизатов из диметилполисилоксанового каучука. Вследствие незначительного изменения физ.-мех. свойств в широких пределах т-р вулканизаты из силиконовых каучуков уже при 125° оказываются лучше наиболее теплостойких резин из органич. эластомеров. Силиконовые каучуки оказываются более стойкими к тепловому старению. Сопротивление старению смесей из бутилкаучука с ускорителями улучшают такие противостарители, как хинондиоксим и дибензотиазилдисульфид. Бутадиенакрилнитрильные полимеры более стойки, чем хлоропреновые. А. Л.

11064. **Эластомер Kel-F. Свойства, смешение, вулканизация и технология. Конрой, Хонн, Робб Вулф** (KEL-F elastomer. Properties, compounding, vulcanization and fabrication. Conroy M. E., Honn F. J., Robb L. E., Wolf D. R.), Rubber Age, 1955, **76**, № 4, 543—550 (англ.)

Эластомер Kel-F (I) является насыщ. фтороуглеродным каучуком, содержащим более 50% фтора по весу. I обладает превосходной устойчивостью к таким окислителям, как дымящая HNO_3, H_2O_2, O_3, O_2; устойчив до 227°; стоек к действию масел при высокой т-ре. I дает аморфную рентгенограмму до —40°, при растяжении на 300% дает кристаллич. рентгенограмму. I легко смешивается и обрабатывается на стандартном резиновом оборудовании. I растворим в некоторых кетонах и эфирах, которые используются для приготовления клеев из него. I выделяется из известных хим. и термостойких полимеров относительно высокими: сопротивлением разрыву вулканизатов (125—225 *кГ/см²*); относительным удлинением (400—600%) и сопротивлением истиранию. I вулканизуется с помощью органич. перекисей (наиболее удобна перекись бензоила 1,5—3 вес. ч.) полиизоцианатов (5—10 вес. ч.), полиаминов (1,5—6 вес. ч.). Свойства вулканизата зависят от природы вулканизующего агента. Окислы металлов ускоряют вулканизацию с перекисями. Т-ра вулканизации должна соответствовать скорости разложения перекиси. Первичные и вторичные алифатич. полиамины обеспечивают более быструю вулканизацию, но могут вызвать преждевременную вулканизацию. Полиизоцианаты дают более низкое сопротивление разрыву вулканизатов, повышающееся при старении. Эти вулканизаты более жестки и менее кислотостойки, чем вулканизаты с перекисью бензоила. Они обладают высокой адгезией к металлам и ткани. Для резин, вулканизованных аминами и изоцианатами, активными мягчителями являются херкофлекс-600, флексол-400 и диизооктилсебацинат. В вулканизатах с перекисями применяют низкомолекулярный полиизобутилен. Приведены физ.-мех. показатели вулканизатов с различными вулканизующими агентами. Прочность ненаполненной смеси невелика. В качестве активного наполнителя применяют колл. кремнекислоту и силикат циркония (для теплостойких резин) I совмещается с НК, GR-S, неопреном, бутилкаучуком, хайкаром и силиконовыми каучуками. При добавлении I повышается их хим. стойкость, маслостойкость и термостойкость. Из I изготавливаются рукава, трубки, прокладки, уплотнительные кольца, обкладки для резервуаров, антикоррозионные краски и пр. З. Т.

11065. **Вулканизация ненасыщенных высокомолекулярных соединений, содержащих карбоксильные**

группы. Павлов С. А., Хромова Н. С., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1955, сб. 5, 76—81

Описаны условия вулканизации и физ.-мех. свойства вулканизатов высокомолекулярного соединения, содержащего карбоксильные группы. Последнее получалось омылением бутадиенакрилнитрильного каучука. Вулканизация может осуществляться как путем обычного взаимодействия с S, идущего с израсходованием двойных связей, так и вследствие эфирообразования при р-ции карбоксильных групп полимера с гидроксильными группами пластификатора, а также при введении ZnO. В последнем случае получается наиболее прочная система. З. Т.

11066. **О размерах частиц сажи и физических свойствах резины.** Кавагути, Уэда, Иноуэ (カーボンブラックの粒度とゴムの物理性に就て. 川口輝雄, 植田賢一, 井上義人), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, 1954, **27**, № 8, 494—500, 549 (япон.; резюме, англ.)

Характеристики сажи, полученные с помощью электронного микроскопа, коррелируются с физ. свойствами резин. Полученные данные позволяют в известной степени колич. определить эти свойства. М. Л.

11067. **Внутреннее трение и нагревание вулканизатов.** Шпет (Innere Reibung und Erwärmung von Vulkanisaten. Späth Wilhelm), Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 4, 163—166, 168 (нем.)

Под влиянием напряжения отдельные связи между цепными молекулами вулканизата в конце концов ослабляются и энергия выделяется в виде ультразвуковых колебаний высокой частоты. Эти колебания вызывают высокий местный нагрев с т-рой, далеко превышающей общий уровень нагревания всего испытываемого образца. На основании этих представлений обсуждаются некоторые данные о связи между нагреванием и разрушением вулканизатов. Вредное влияние на испытываемую резину одного только нагревания гораздо меньше, чем разогрев в результате механич. колебаний. Вследствие перенапряжения образца в определенных его точках возможны местные разрывы, сопровождающиеся ультразвуковыми колебаниями, в свою очередь, приводящими к местному нагреву, который может быть столь значительным, что будет происходить местное сгорание с образованием микроскопич. разрывов; конц-ия их вследствие механич. воздействия ведет к дальнейшим разрушениям. Одновременно с этим ультразвуковые колебания снова ведут к нагреванию, способствующему дальнейшему разрушению. М. Л.

11068. **Свойства и выбор материалов для уплотнительных колец.** Карлотта (Materials for O-ring seals — their properties and selection. Carlotta E. L.), Materials and Methods, 1953, **38**, № 6, 104—107 (англ.)

Обзор технич. условий эксплуатации уплотнительных колец, предохраняющих от утечки жидкостей при давлении до 210 *кГ/см*² и т-ре от —73 до 260°. Как при статич., так и при динамич. условиях от материала для этих колец требуется надлежащая прочность, упругость, эластичность, сохранение точности размеров при формовании, стойкость к действию жидкостей или газов и к изменениям т-ры и давления. Приведена таблица с указанием условий (среда, т-ра) эксплуатации уплотнительных колец и физ.-мех. показателей резин на основе НК и СК, применяемых для изготовления этих изделий. М. Л.

11069. **Влияние вальцевания GR-S высокотемпературной полимеризации на образование разветвленных молекул и на распределение молекулярных весов.** Тафт, Дьюк (Effect of milling on branching and distribution of hot GR-S. Taft W. K., Duke June), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, 496—500 (англ.)

Образцы GR-S, полимеризованного при 63°, вальцевались на лабор. вальцах 10—80 мин. при 42—130°. Результаты вальцевания оценивались по изменению вязкости по Муни (I), содержанию геля и вязкости разб. р-ров (II). Для некоторых образцов определялась также вязкость конц. р-ров. (III) (6—15%) на вискозиметре Брукфильда с числом оборотов цилиндра 12 об/мин. Приведена зависимость II от I для указанных т-р и времени вальцевания. Различный наклон кривых указывает, что т-ра влияет на распределение молекулярных весов полимера. Зависимость отношения I : II от времени вальцевания для 46, 92 и 127° показала, что оба эти фактора изменяют кол-во коротких цепей полимера. При 46° пластичность образца растет, но изменения отношения высокомолекулярной части полимера к низкомолекулярной не происходит. При 92° кол-во коротких цепей сначала растет (до 40 мин. вальцевания), а затем падает. При 127° наблюдается резкое уменьшение кол-ва коротких цепей. При 46, 92 и 127° с возрастанием времени вальцевания III падает. Приведены кривые зависимости *ln* относительная вязкость : конц-ия от конц-ии для различных т-р вальцевания, а также кривые изменения наклона прямолинейных участков указанных кривых от времени вальцевания. Последняя зависимость имеет вид кривой с максимумом (при 40 мин. вальцевания) при 46 и 92°. При 127° кривая имеет S-образный характер. Это указывает на увеличение числа разветвлений в обрабатываемом полимере. При 46 и 92° после 40 мин. вальцевания число разветвлений уменьшается. Короткие обрывки цепей реагируют с длинными цепями полимера, образуя разветвления (особенно с ростом т-ры). При 127° разрыв цепей идет быстро до 40 мин. вальцевания, а затем замедляется; при этом увеличивается число разветвлений. В. К.

11070. **Гранулированные резиновые смеси.** Шмитт (Les mélanges de caoutchouc sous forme de pellettes. Schmitt J.), Rev. gén. caoutchouc, 1955, **32**, № 2, 124—127 (франц.), 161 (англ.), 163 (нем.), 165 (исп.), 167 (итал.)

В гранулированном виде материал приобретает текучесть, одновременно прекращается пылевыделение и снижается липкость. Во французской обувной пром-сти перешли на применение гранулированных резиновых смесей, особенно для крепления литых формованных подошв к текстилю и при обрезинке верхних кож. В американской пром-сти резиновые смеси в виде гранул используются при произ-ве шин и оболочек кабеля. Резиновая смесь с вальцев гранулируется, передается на формовку через тарирующее приспособление и «стекает» в формы, где равномерно распределяется. Каландры и штампы при этом не нужны, сокращаются потери, возвратные отходы и промежуточные операции и т. д. Исчезает каландровый эффект, отсутствуют пузыри. Резко снижается расход энергии. М. М.

11071. **Стабилизация масляных каучуков.** Тафт, Дьюк, Снайдер, Лондри (Stabilizing oil-polymer masterbatches. Taft W. K., Duke J., Snyder A. D., Laundrie R. W.), Rubber Age, 1954, **75**, № 1, 61—64 (англ.)

Исследовалось влияние предварительной продувки воздухом (72 часа при комнатной т-ре) латекса GR-S (полимеризация при 4,4°, конверсия 60%, содержание фенил-β-нафтиламина 1,5% на сухое в-во) на поведение масляных каучуков при тепловом старении (60, 93 и 149°) и хранении. Масла (Dutrex 20 или Califlux

G. P.) вводились в латекс в кол-ве 45 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. Определялось изменение содержания гель-фракции, вязкость разб. р-ра и пластичность (по Муни). Продувка воздухом либо задерживает начало деструкции, либо уменьшает ее скорость. На изменении рабочих свойств маточных смесей при хранении она не сказывается. В. Е.

11072. О миграции и равномерном распределении серы в резиновых смесях. Блох Г. А., Демидионова В. Я., Миклухин Г. П., Кухтенко И. И., Рекашева А. Ф., Никулина Р. В., Пржебыльский М. И., Легкая пром-сть, 1955, № 1, 28—30

Проведено исследование миграции и распределения S и ускорителей в резиновых смесях с применением метода меченых атомов. В резиновых смесях равномерное распределение S достигается только после 4—6-кратного пропуска через тонкий зазор. При хранении резиновых смесей S мигрирует во фрикционную ткань. При длительном контакте S мигрирует из резины в невулканизованный каучук или резиновую смесь. Миграция S наблюдается из сырой резиновой смеси в подвулканизованную в процессе их одновременной вулканизации. Тальк не препятствует диффузии S. Папиросная бумага практически полностью ее устраняет. З. Т.

11073. Исследование вулканизации натурального каучука. (II). Связанная сера в каучуке, вулканизованном с меркаптобензотиазолом. Морита (加硫ゴムの研究. 第2報. マーキャプト・ベンゾチアゾール加硫ゴムの結合硫黄について. 森田榮一), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc, Rubber Ind.. 1955, **28**, № 2, 73—78, 125—126 (япон.; резюме англ.)

Исследовалось изменение содержания связанной S в процессе вулканизации НК с меркаптобензотиазолом (I). Для определения тиокетонной связанной S использовался метод Камбара и др. (Kambara et al., Rubber Chem. and Technol., 1952, 25, 209). S, связанная в виде ZnS, полностью при этом окисляется. В вулканизатах с цинковой солью I половина связанной S превращается в сульфаты. Вулканизаты с I и альтаксом менее реакционноспособны. Кол-во связанной S типа S_α, определяемой как разница между содержанием общей связанной S в экстрагированных ацетоном образцах и S, связанной в виде ZnS, проходит через максимум, соответствующий израсходованию $^1/_3$ общей S. Кол-во связанной S типа S_β, которая не удаляется обработкой окислительной смесью, непрерывно увеличивается с удлинением вулканизации вследствие превращения S_α в S_β. Постоянной зависимости между содержанием S_β и густотой вулканизационной сетки не наблюдается. Относительное содержание различных типов S в вулканизатах, полученных при давлении пара 1,4; 2,8 и 4,2 *кГ/см²*, одинаково независимо от т-ры вулканизации. Так как густота сетки увеличивается с понижением т-ры вулканизации, то, следовательно, термич. деструкция при повышенной т-ре вулканизации не приводит к изменению типа связанной S. З. Т.

11074. Приближенное уравнение кинетики некоторых процессов старения. Майзель М. М., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1955, сб. 5, 98—107

Выведено приближенное ур-ние, описывающее кинетику процесса старения высокополимерных в-в под влиянием внешней среды. Ур-ние позволяет приближенно определить толщину поврежденного слоя и потерю прочности при заданной длительности старения. Скорость старения определяется значением двух коэфф. A_2 и B_2, постоянных для данного материала при стабильных условиях старения. Скорость описывается ур-нием $s = A_2/B_2\,[1 - \exp(-B_2\tau)]$, где s — толщина поврежденного слоя, τ — время. Значение A_2 и B_2 определяется по результатам двух испытаний при различной длительности старения. З. Т.

11075. Влияние температуры на старение вулканизатов каучука на воздухе. Джув, Шок (The effect of temperature on the air aging of rubber vulcanizates. Juve A. E., Schoch M. G., Jr), ASTM Bull., 1954, № 195, 54—61 (англ.)

Изменение резин из GR-S, неопрена и бутадиен-акрилнитрильного каучука по существу одинаково при т-ре старения от комнатной до 150°. Кажущаяся энергия активации для резин из указанных каучуков равна 19±2 *ккал/моль*. Для резин из НК температурный интервал подобного разрушения уже и ограничен возникновением неоднородности разрушения, обусловленной неравномерной диффузией O_2 вследствие очень большой скорости р-ции O_2 с каучуком, а также изменением равновесия между разрывом цепей и их сшиванием с повышением т-ры старения: более высокая т-ра благоприятствует разрыву цепей. Энергия активации для резины из НК равна 20—25 *ккал/моль*. Резина из бутилкаучука ведет себя по-разному при всех т-рах испытания, что не позволяет вычислить энергию активации. Возможность экстраполяции результатов ускоренного старения к более высокой или низкой т-ре зависит от того, одинаков ли в существенном механизм разрушения резины при т-ре испытания и при т-ре экстраполяции, а также от того, известна ли температурная зависимость р-ции, определяющей скорость. Для резин из СК (включая бутилкаучук) этот предел равен 125°, для резины из НК ~100°. При отсутствии надежных данных по конкретному материалу для получения основы для экстраполяции испытание на старение следует проводить при двух или более т-рах, предпочтительно в области низких температур. М. Л.

11076. Идентификация противоокислителей путем хроматографии на бумаге. Кубота, Курибаяси (ペーパークロマトグラフによる老化防止劑の織別について. 久保田威夫, 栗林愿), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 1, 2—9, 61—62 (япон.; резюме англ.)

Противостарители, растворенные в ацетоне, взаимодействуют с диазониевой солью анилина и наносятся на полоску бумаги. После сушки при комнатной т-ре обрабатываются парами конц. HCl до появления специфич. окраски. Изучались: альдоль-α-нафтиламин двух марок; фенил-α-нафтиламин; фенил-β-нафтиламин; ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин; N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамин; смесь моно- и ди-гептилированного дифениламина (эджерайт Сталит); полимеризованный триметилдигидрохинолин (эджерайт Смола D); 1,2-дигидро-2,2,4-триметил-6-фенилхинолин (сантофлекс B.) отдельно и в смесях друг с другом и различные комбинации р-рителей. Лучшей оказалась смесь ацетон (61 об.%) — бензол (4 об.%) — вода (35 об.%). Метод был проверен на протекторной резине с каптаксом и на камерной с альтаксом. Не удалось обнаружить лишь сантофлекс B. Приведено описание методики и окраски характерной для каждого противостарителя. М. М.

11077. Резина в немецких холодильниках. Хас (Rubber in german refrigerators. Haas E.), World Refrig., 1954, 5, № 3, 146—147 (англ.)

Описана конструкция и выбор каучука для дверных прокладок, сальников компрессора, изоляции вводов электропроводов. В. Е.

11078. Клеи в самолетостроении. Клейтон, Хамк (Adhesives in aircraft. Clayton Wil-

liam J., Humke Roger K.), Aviat. Age, 1954, **21**, № 1, 50—62 (англ.)

Обзор применения клеев общего назначения и специальных на основе НК и различных СК. Указаны пути их дальнейшего усовершенствования. Е. Х.

11079. **Проблемы физико-механических испытаний вулканизатов. Кайнрадль** (Probleme der physikalischen Prüfung von Vulkanisaten. Kainradl Primus), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 5, WT117—WT124; № 6, WT157—WT160 (нем.)

Статья является введением в дискуссию. Рассматриваются задачи физ.-мех. испытаний. Дана критич. оценка испытаний на сопротивление разрыву, твердость, эластичность, истирание, сопротивление раздиру, усталостную прочность и старение. Показана связь результатов различных методов. Существующие методы испытания недостаточны, чтобы на основании результатов лабор. испытаний сделать заключение о поведении резины в эксплуатации. А. Л.

11080. **Точный метод определения ширины испытательных резиновых лопаток. Лабб, Липер** (A precise method for the determination of the width of a dumbbell test specimen. Labbe B. G., Leeper H. M.), India Rubber World, 1954, **130**, № 1, 58 (англ.)

Из испытываемой резиновой пластины штанцевым ножом вырезают лопатку и оставляют ее на месте в пластине. Перпендикулярно к вырезанной лопатке вырезают три лопатки так, что в местах пересечения рабочих участков получаются три квадратных пластинки. Эти пластинки взвешивают каждую в отдельности с точностью до 0,1 *мг* и берут среднее *b*. Стандартным калибромером с точностью до 0,0025 *мм* измеряют толщину *b* квадратных пластинок. Уд. вес *d* резины определяют с точностью до 0,001. Ширину *a* рабочего участка лопатки вычисляют по ф-ле: $a = (p/b \cdot d)^{1/2}$. Колебания в величине *a* не превышают 0,1—0,6%. М. Л.

11081. **Конусные дисковые ножи для эбонита.**— (Tapered disc cuts hard rubber.—), Australas. Manufacturer, 1954, **38**, № 1981, 49—51 (англ.)

Приводятся различные способы заготовки и формования эбонитовых образцов (модельных и из готовых изделий) для испытания по стандартным методам. Основные операции: нарезка ножами, выпиливание ленточной пилой, вырубка штанцами на прессах, шлифование. Указываются недостатки этих способов. Дается описание новых конусных дисковых ножей для нарезки эбонитовых блоков. А. Л.

11082 П. **Способ извлечения каучука из остатков после центрифугирования латекса** (Procédé pour la récupération du caoutchouc dans les résidus de centrifugation du latex) [Soc. An. des Pneumatiqes Dunlop]. Франц. пат. 1050377, 7.01.54 [Chimie et Industrie, 1954, **71**, № 4, 767 (франц.)]

Остаток обрабатывают протеолитич. энзимом для разложения содержащихся в нем белковых в-в; затем остаток подкисляют для осаждения каучука и извлекают образовавшийся коагулюм. М. Л.

11083 П. **Способ изготовления воздухопроницаемых, покрытых тканью пенистых дорожек. Шольц** (Verfahren zur Herstellung von luftdurchlässigen mit Textilien abgedeckten Schaumbahnen. Scholz Paul) [Fa. Karl Rathgeber]. Пат. ГФР 877948, 28.05 53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4280 (нем.)]

На затвердевший или почти затвердевший слой пены из каучукового латекса или эмульсии пластмасс наносят тонкий слой сильно вспененной дисперсии и непосредственно на нее помещают слой ткани. В качестве промазочной смеси служат вспененные дисперсии производных акриловой к-ты, полимеров виниловых простых эфиров или их смесей с латексными пенами. М. Л.

11084 П. **Способ изготовления пенистой резины. Кауфель** (Verfahren zur Herstellung von Schaumkautschuk. Kaufel Richard) [Continental Gummi-Werke A.-G.]. Пат. ГФР 883342, 16.07.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 5, 246 (нем.)]

Весьма устойчивый латекс агломерируют смесью водорастворимых аммонийных солей и солей 2-валентных металлов, взбивают в пену и вулканизуют. Для получения высокодисперсной пены к латексу прибавляют немного р-ра сахара. Пример: каучук 100 ч. (в виде латекса), S 1,5 ч., этилфенилдитиокарбамат Zn 1,5 ч., циклогексилэтилдитиокарбамат циклогексилэтиламина 0,5 ч., ZnO 2 ч., противоокислитель 1 ч., диспергатор 0,2 ч., NH_4NO_3 1,5 ч., $CaCl_2$ 0,2 ч., мыло 2,5 ч. и сахар 2 ч. М. Л.

11085 П. **Способ получения пробковой смеси. Биллмейер** (Method of making cork composition. Billmeyer Bruce R.) [Armstrong Cork Co.]. Канад. пат. 499987, 16.02.54

Бутадиенстирольный, бутадиенакрилнитрильный или хлоропреновый латекс смешивают с вулканизующим агентом и с 0,5—2 вес. ч. пробковой крошки (на 1 вес. ч. каучука) и уменьшают содержание воды в смеси до 6—10 вес.%; полученную массу загружают в форму и формуют при 110—157°. Перед загрузкой смеси в форму к ней можно прибавить 5—20 вес.% р-рителя, размягчающего СК: бутилацетата, ацетона, бензола, толуола или ксилола, при этом формование ведут при 110—121°. М. Л.

11086 П. **Пробковые смеси и способ их получения. Уайли** (Cork compositions and method of making the same. Wiley John W.) [Amstrong Cork Co.]. Канад. пат. 499988, 16.02.54

Бутадиенстирольный, бутадиенакрилнитрильный или хлоропреновый латекс с 25—80 вес. ч. каучука смешивают со 100 вес. ч. измельченной пробки и с вулканизующим агентом; смесь размешивают в течение 2—10 мин., причем латекс коагулирует. Полученную массу загружают в форму, нагревают до 105—135° при давл. 1,75—28 *кГ/см*^{2}. Вынутая из формы смесь содержит <5% воды. Уменьшить содержание воды ниже 5% можно и до загрузки смеси в форму. М. Л.

11087 П. **Способ получения водных дисперсий высокополимерных веществ. Даур, Даниэль** (Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen hochpolymerer Stoffe. Daur Theodor, Daniel Walter) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 870899, 16.03.53 [Rubber Abstrs, 1953, **31**, № 12, 511 (англ.)]

Полиизобутилен смешивается в смесителе или на вальцах с эмульгатором и защитным коллоидом, которые вводятся в смесь в кол-ве бóльшем, чем требуется для обычной водн. дисперсии, смесь диспергируется, и полученная дисперсия разбавляется водой до обычной конц-ии эмульгатора. Затем центрифугированием (или другим способом) отделяется дисперсия с высоким содержанием полиизобутилена, а из оставшейся жидкости извлекаются эмульгатор и защитный коллоид для повторного их использования. В. Е.

11088 П. **Способ приготовления порошкообразных резины и эбонита из латекса и искусственных водных дисперсий. Далфсен** (Verfharen zur Herstellung von Gummipulvern, Hartgummipreßpulvern und Hartgummipulvern aus Latex sowie von künstlichen Gummidispersionen mit Hilfe dieser Gummipulver. Dalfsen Jan Willem van) [Centrale Vereening tot Beheer van Proefstations voor de overjarige

Cultures in Nederlandsch-Indie]. Пат. ГДР 2470, 26.11.53

К латексу прибавляют S, ZnO и другие требуемые ингредиенты и один или несколько стабилизаторов; смесь, если требуется, при нагревании оставляют стоять до тех пор, пока р-ция не пройдет настолько, что по высыхании смеси образуется шкурка с очень низкой прочностью, а при коагуляции не образуется связного коагулюма. Резину отделяют от жидкости и, в случае необходимости, подвергают дальнейшему измельчению. Резина может быть отделена от жидкости коагуляцией, с последующим фильтрованием или центрифугированием, выпариванием в тонких слоях на неподвижной или подвижной поверхности, пульверизацией или распылением. К латексу можно прибавить один или несколько ускорителей вулканизации, наполнители, мягчители, противоокислители, красители, душистые в-ва, в-ва, повышающие или понижающие вязкость или поверхностное натяжение в отдельности или вместе. Полученный порошкообразный продукт можно диспергировать в воде или другой водн. жидкости или в р-рителе каучука. В последнем случае получается неклейкая безводн. дисперсия. Если в латекс ввести, кроме ZnO, по крайней мере, 20%, а лучше 40% S (считая на сухой каучук) и дольше нагревать, то получают эбонитовый пресспорошок. М. Л.

11089 П. Способ получения продуктов деструкции каучука (Process for the manufacture of rubber degradation products) [Farbwerke Hoechst A.-G., vorm. Meister, Lucius und Brüning]. Англ. пат. 704119, 17.02.54 [India-Rubber J., 1954, 126, № 16, 27 (англ.)]

Для получения продукта с заданной степенью деструкции на р-ры каучука действуют двуокисью хлора. М. Л.

11090 П. Стабилизация деструктированных углеводородных полимеров. Мак-Лейн, Хокинс (Stabilization of degraded hydrocarbon copolymers. MacLean D. H., Hawkins E. R.) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 716711, 13.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 1, 23 (англ.)]

Продукты деструкции бутилкаучука (англ. пат. 716706 РЖХим, 1955, 47099) стабилизуются путем введения ~1% от веса полимера двухвалентной металлич. соли алкилфенолсульфида или в-в, описанных в англ. пат. 586841, напр., 0,5% сульфированного *трет*-октилфенолята бария. И. Х.

11091 П. Способ приготовления тригалоидсилилпроизводных высокополимерных каучуковых углеводородов. Барри, Хук, Пре (Verfahren zur Herstellung von Trihalogensilylderivaten von hochpolymeren Kautschukkohlenwasserstoffen. Barry Arthur John, Hook Donald Eugene, Pree Lee De). Пат. ГФР 915032, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2318 (нем.)]

Тригалоидсилилпроизводные высокополимерных соединений из мономеров с двумя двойными связями получают обработкой каучукоподобных полимеров тригалоидсиланами при повышенном давлении (напр., выше 7, лучше 14 *ат*) и т-ре ниже 400° (напр., 200—300°), если требуется, в присутствии растворителей. М. Л.

11092 П. Способ приготовления гидрохлорида каучука. Рибер, Ортнер (Verfahren zur Herstellung von Hydrochlorkautschuk. Rieber Martin, Orthner Ludwig) [Farbwerke Hoechst A.G., vormals Meister, Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 916219, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2795—2796 (нем.)]

Перед пропусканием в р-р пластицированного крепа HCl, на каучук воздействуют ClO_2 или подвергают его деструкции, повторно вводя в р-р каучука по очереди каучук и ClO_2. М. Л.

11093 П. Пластические смеси. Брайант, Рид (Plastic compositions. Briant Raymond C., Reid Robert J.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 499690, 2.02.54

Прозрачная, прочная, гибкая пленка получается из композиции, содержащей хлорированный, гидрохлорированный или хлорированный и гидрохлорированный каучук и эластичный сополимер диолефина с сопряженными двойными связями с 10—90% акрилнитрила. Кол-во сополимера в смеси составляет 10—90% от веса производного каучука. М. Л.

11094 П. Способ приготовления производных каучука. Хюльцш, Резе (Verfahren zur Herstellung von Kautschukumwandlungsprodukten. Hültzsch Kurt, Reese Johannes) [Chemische Werke Albert]. Пат. ГФР 916218, 5.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2250 (нем.)]

Циклические продукты, полученные из каучука и фенола или его производных с переменным содержанием групп OH в свободном феноле, этерифицируют путем нагревания с более высокомолекулярными моно- или поликарбоновыми к-тами или их ангидридами. М. Л.

11095 П. Получение синтетического каучукового латекса. Мессер, Рейнолдс (Preparation of synthetic rubber latex. Messer William E., Reynolds James A.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 500013, 16.02.54

После полимеризации, когда в эмульсии еще имеются непрореагировавшие полимеризующиеся мономеры, прибавляют 0,05—1,0 ч. (на 100 ч. начальных мономеров) диацетила. Способ применим при эмульсионной полимеризации бутадиена и его смесей с сополимеризующимися в-вами в присутствии окислительного катализатора. М. Л.

11096 П. Каучукоподобный сополимер в виде крошки и способ его приготовления. Хемпел (Fine crumb rubberlike polymerizates and methods for their production. Hempel Charles Henry [Heresite and Chemical Co.]. Пат. США 2671075, 2.03.54

Водную эмульсию сополимера бутадиена и стирола или акрилнитрила коагулируют в присутствии 1,0—1,5% от веса эмульсии смачивающего агента: щел. соли алкилзамещенной бензосульфокислоты с 10—20 атомами C в алкильной группе или алкилзамещенной нафталинсульфокислоты с 1—3 атомами C в алкильной группе. М. Л.

11097 П. Морозостойкие синтетические каучукоподобные продукты. Рейссингер, Эккер, Граулих, Денштедт (Kältebeständige synthetische kautschukartige Produkte. Reissinger Siegmund, Ecker Ruprecht, Graulich Wilhelm, Dennstedt Ingofroh). [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 915736, 29.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2318 (нем.)]

Морозостойкие синтетич. каучукоподобные продукты получают из эмульсионных полимеров бутадиена, в особенности изготовленных в присутствии регуляторов и (или) подвергшихся пластификации после полимеризации. М. Л.

11098 П. Дезодорирование синтетического каучука. Хунен, Логеман, Хольцрихтер (Desodorisierung von synthetischem Kautschuk. Huhnen Walter, Logemann Heino, Holzrichter Hermann) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 895969, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3588 (нем.)]

Водные дисперсии или высокодисперсный коагулюм долго нагревают в таких условиях, что вода отгоняется; превращают в тонкоизмельченную фильтрующуюся форму и обильно промывают водой. М. Л.

11099 П. Смеси каучукоподобных бутадиеновых полимеров. Грейфф, Грундман, Шнейдер, Вольтан (Gemische von synthetischen kautschukartigen Butadienpolymerisaten. Greiff Friedrich, Grundmann Werner, Schneider Stephan, Wollthan Heinz) [Chemische Werke Hüls G. m. b. H.]. Пат. ГФР 892826, 12.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3588 (нем.)]

Смешивают бутадиеновые полимеры, полученные неполной полимеризацией при низких т-рах с продуктами быстрой, почти полной полимеризации при высоких температурах. М. Л.

11100 П. Способ вулканизации полихлоропрена. Вербанк (Process for vulcanizing polychloroprene. Verbanc John J) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2670342, 23.02.54

В смесь полихлоропрена, содержащую не менее 1% ZnO, вводят 0,5—3% основания Манниха, состоящего из фенолов или нафтолов с 1—3 диметиламинометильными группами. Вулканизация идет при нагревании. М. Л.

11101 П. Хорошо шприцуемые модифицированные сополимеры изоолефина с диолефином. Мак-Краккен, Чейни (High extrusion modified isoolefin-multiolefin copolymers. McCracken Edward A., Chaney Allen L.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2671774, 9.03.54

Изоолефин с 4—5 атомами С, составляющий большую часть смеси, сополимеризуют с диолефином с 4—8 атомами С с сопряженными двойными связями и с 4—10% (от веса изоолефина) дивинилароматич. углеводорода. Сополимеризацию ведут при т-ре ниже —40° в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса в р-ре в-ва, не образующего комплексов и не замерзающего при т-ре полимеризации. М. Л.

11102 П. Модифицированный бутилкаучук. Уэлч, Нелсон, Вилсон (Modified butyl rubber. Welch Lester Marshal, Nelson Joseph F., Wilson Howard L.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2671073, 2.03.54

При сополимеризации изобутилена с олефином с сопряженными двойными связями с 4—8 атомами С при т-ре от —40 до —160° с катализатором Фриделя — Крафтса в р-ре (р-ритель не образует комплексов и имеет низкую т-ру плавления) в присутствии галоидалкильного разбавителя к смеси ненасыщ. соединений прибавляют 0,1—0,8% диолефина с несопряженными двойными связями с ф-лой $H_2C = C(CH_3) - (CH_2)_x - C(CH_3) = CH_2$, где x — целое число от 1 до 6. Смесь полимеризуют и получают сополимер, растворимый в углеводородных р-рителях, с хладотекучестью при 40° менее 0,067% в 1 сек. М. Л.

11103 П. Смеси из синтетического каучука и способ их производства (Synthetic rubber compositions and method for making same) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 724792, 23.02.55 [Rubber J., 1955, **128**, № 17, 543 (англ.)]

Для устранения вялости и повышения упругости резины из сополимеров изоолефина с диолефином, напр. бутилкаучука, смесь из низкотемпературного сополимера сажи и 0,1—1 вес.% (от веса сополимера) Se, Te или лучше S (или соединения, выделяющего эквивалентное кол-во одного из этих элементов в условиях р-ции) нагревают при 121—232° 0,5—7 час. М. Л.

11104 П. Обработка бутилкаучука (Treatment of butyl rubber) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 725049, 2.03.55 [Rubber J., 1955, **128**, № 18, 576 (англ.)

Для увеличения кол-ва масел, которое можно вводить в бутилкаучук, его нагревают с таким кол-вом вулканизующего агента (напр., с фенольной смолой) и в таких условиях, чтобы не менее 10%, но не более 40% бутилкаучука сделалось нерастворимым в бензоле. В полученный материал можно вводить большие кол-ва нелетучих углеводородных масел; причем смеси остаются достаточно крепкими и легко обрабатываемыми. М. Л.

11105 П. Силиконовый каучук с наполнителем γ-окисью алюминия. Сэвидж (Gamma alumina filled silicone rubber. Savage Richard M.) [General Electric Co.]. Пат. США 2671069, 2.03.54

Вулканизованный эластичный полисилоксан (I) с 1,95—2,25 углеводородными группами на каждый атом Si содержит в качестве наполнителя тонкоизмельченную γ-окись Al со средним размером частиц менее 100 *мμ* в кол-ве 0,1—2 ч. на 1 ч. полисилоксана. М. Л.

11106 П. Способ термической деструкции бутадиенстирольных сополимеров. Имхаузен, Имхаузен (Verfahren zum thermischen Abbau von Mischpolymerisaten aus Styrol und Butadien. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G. und Dr. Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ГФР 895216, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3588 (нем.)]

Термическую деструкцию производят при введении в полимер продуктов хлорирования высокомолекулярных алифатич. углеводородов с т. пл. 40—100°, в особенности содержащих ~45% Cl. М. Л.

11107 П. Способ получения мягчителей для синтетического каучука. Имхаузен, Имхаузен (Verfahren zur Herstellung von Weichmachern für künstlichen Kautschuk. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G., und Dr. Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ГФР 886453, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 17, 3820 (нем.)]

Мягчители для СК, в особенности для бутадиенстирольного, улучшающие шприцуемость и прочность получают окислением алифатич. хлорированных углеводородов (с числом атомов C > 13), в частности хлоропарафинов, в-вами, отделяющими O_2, напр., HNO_3, H_2SO_4, их смесью, хромовой смесью и т. п. Продукты р-ции полностью или частично омыляют или этерифицируют соединениями, содержащими группу OH. М. Л.

11108 П. Мягчители для каучука. Имхаузен, Имхаузен (Weichmacher für Kautschuk. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G. und Dr. Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ГФР 892674, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3589 (нем.)]

Мягчители для каучука, в особенности для СК, состоят из содержащих Cl продуктов окисления парафиновых углеводородов с кол-вом атомов C ≥ 14 или из продуктов их омыления. М. Л.

11109 П. Способ пластификации бутадиеновых эмульсионных сополимеров. Хайнбах, Мюллер (Verfahren zur Plastizierung von Butadien-Emulsionsmischpolymerisaten. Hainbach Otto, Müller Oscar) [Continental Gummi-Werke A.-G]. Пат. ГФР 893121, 12.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3589 (нем.)]

Для увеличения мягкости применяют смесь из Na-бутадиеновых полимеров с низкой вязкостью (K < 65) и обычных мягчителей с высокой диспергирующей способностью. М. Л.

11110 П. Пластификаторы для невулканизованного каучука. Бер, Эккер (Mittel zum Plastizieren von unvulkanisiertem Kautschuk. Bähr Kurt, Ecker Ruprecht) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ГФР 885155, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 14, 3119 (нем.)]

Пластификаторы для НК и СК состоят из ароматич. меркаптанов или их производных с небольшим кол-вом ионизирующихся соединений с кислой р-цией, напр. муравьиной или уксусной к-т, таких аммонийных или аминных солей, как сульфаты, фосфаты или роданиды М. Л.

11111 П. **Каучукоподобные материалы, содержащие ненасыщенное углеводородное масло.** Блок (Rubberlike materials and an unsaturated hydrocarbon oil. Bloch Herman S.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2671068, 2.03.54

Смесь состоит из каучука с пластификатором. Каучук может быть полимером бутадиена, сополимером бутадиена или изопрена с α-метилстиролом, винилтолуолом, α-метилвинилтолуолом, сополимером изопрена со стиролом, изобутиленом, акрилнитрилом, сополимером гексадиена с сопряженными двойными связями со стиролом, с α-метилстиролом, с винилтолуолом, с винилметилтолуолом, с акрилнитрилом. Пластификатор представляет собой ненасыщ. полициклич. углеводородный остаток, содержащий ненасыщ. олефины с сопряженными двойными связями, или продукт его р-ции с S. Пластификатор получается в результате р-ции по крайней мере одного алифатич. олефинового или изопарафинового углеводорода в присутствии жидкого HF при 0—150°. Продукты р-ции разделяются на углеводородный слой и слой с HF. Из последнего слоя выделяют углеводородное в-во, почти не содержащее F, остаток после удаления из него углеводородов, кипящих ниже ~150°, применяют в качестве пластификатора. М. Л.

11112 П. **Мягчитель для резиновых смесей** (Agent assouplissant du caoutchouc et composition de caoutchouc ainsi obtenue) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1021799, 24.02.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 2, 239 (франц.)]

См. РЖХим, 1954, 49073.

11113 П. **Усиление каучука.** Рафф, Томлинсон (Production of reinforced rubbers. Raff Rudolf A. V., Tomlinson George H., Jr) [Howard Smith Paper Mills Ltd]. Канад. пат. 504024, 29.06.54

Щелочной лигнин из осиновой или хвойной древесины окисляется воздухом в р-ре, причем его т-ра плавления повышается до 240—360°. Обработанный лигнин вводится в бутадиенстирольный латекс и смесь подвергается соосаждению к-той. Возможно введение в латекс осажденного к-той окисленного щел. лигнина. М. Л.

11114 П. **Способ повышения активности наполнителей для натурального и синтетического каучуков и других каучукоподобных материалов, приготовленных из весьма тонкоизмельченных природных минералов.** Фреденхаген (Verfahren zur Verbesserung der aktivität von aus feinst aufgearbeiteten natürlichen Mineralien bestehenden Füllstoffen für Kautschuk, Kunstkautschuk und sontstige Kautschukstoffe. Fredenhagen Helmut) [Pahl'sche Gummi- und Asbest Gesellschaft «Paguag»]. Пат. ГФР 897385, 19.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2928 (нем.)]

Для увеличения активности наполнители подвергают воздействию растворяющих или структурирующих реактивов. В первом случае происходит активирование поверхности, а также уменьшение величины частиц; во втором — активирование достигается в результате небольшого увеличения их размера. Поверхностную р-цию с жидкими или растворенными реагентами можно проводить в суспензии или привести частицы наполнителя в соприкосновение с реагирующими газами. М. Л.

11115 П. **Способ приготовления высококачественных резиновых смесей с гидрофильными наполнителями.** Бере (Verfahren zur Herstellung hochwertiger Kautschukmischungen unter Verwendung hydrophiler Füllstoffe. Behre Johannes) [Lehmann und Voss und Co.]. Пат. ГФР 898511, 30.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 15, 3349—3350 (нем.)]

К наполнителю прибавляют столько воды, чтобы по крайней мере были заполнены капилляры, и не больше, чем требуется для абсорбции на наружной поверхности. Кроме воды, можно применять другие в-ва с высокой диэлектрич. постоянной, напр. муравьиную к-ту, метанол или нитробензол. М. Л.

11116 П. **Способ получения наполнителя для каучука из сульфата алюминия.** Реснер, Кайссер, Михельс (Verfahren zur Herstellung eines Kautschukfüllstoffs aus Aluminiumsulfat. Roesner Gerhard, Kaysser Friedrich, Michels Rudolf) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГФР 883493, 16.07.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 5, 246 (нем.)]

Сульфат Al с примесью аммонийной соли, особенно сульфата аммония, термически разлагают в таких условиях, при которых глинозем получается не в α-форме. Целесообразно применять такой тонкоизмельченный сульфат Al, чтобы насыпной вес полученного глинозема был $<0,5$ предпочтительно 0,2. Разложение производят при 900—1000° или при 800° в восстановительной атмосфере. М. Л.

11117 П. **Применение каолиновых составов в качестве активных наполнителей натурального, синтетического каучука или регенерата.** Огюстен (Use of argillaceous compositions as active filler in natural, synthetic or reclaimed rubber. Augustin Jean) [Soc. An. des Terres Décolorantes Françaises Franterre]. Канад. пат. 507431, 16.11.54

В качестве усиливающего наполнителя резиновая смесь содержит галлуизитную глину (галлуазит $Al_2Si_2O_7 \cdot H_2O$) в кол-ве 60 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. М. Л.

11118 П. **Приготовление сажевой смеси из синтетического каучука с использованием остатка после щелочной экстракции древесной коры.** Хауленд (Preparation of synthetic rubber carbon black mixtures using the residue from the alkali extraction of bark. Howland Louis H.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2675361, 13.04.54

Водная суспензия сажи и синтетич. латекс подвергаются совместной коагуляции в присутствии 5—50 ч. (на 100 ч. каучука), влажного целлюлозного остатка после щел. экстракции коры секвойи, эвкалипта или дугласовой пихты, не содержащего щел. экстракта. Сажа вводится в кол-ве 30—100 ч. на 100 ч. каучука. Пригоден синтетич. латекс, полученный эмульсионной полимеризацией бутадиена, 2-хлорбутадиена или их смеси, или смеси 70% бутадиена с в-вом, содержащим в молекуле одну группу $CH_2{=}C{<}$, способным к сополимеризации с бутадиеном. В. К.

11119 П. **Способ введения наполнителей в смеси сополимеров.** Имхаузен, Имхаузен (Verfahren zur Einarbeitung von Füllstoffen in Mischungen von Mischpolymerisaten. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G. und Dr. Karl-Heinz Imhausen]. Пат. ГФР 885003, 30.07.53 [Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 5, 246 (нем.)]

Смешение осуществляют в присутствии хлорированных высокомолекулярных парафинов из бурого угля или синтетич. парафинов. М. Л.

11120 П. **Способ приготовления смесей каучукоподобных веществ.** Цербе (Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus kautschukartigen Stoffen. Zerbe Carl) [Deutsche Shell A.-G. und Metall-

gesellschaft]. Пат. ГФР 883340, 16.07.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 5, 246 (нем.)]

Применяют смеси соединений, получающихся при перегонке и гидрировании различных пеков. Активную часть обогащают фракционированием, рафинированием или обработкой селективными р-рителями. Эти продукты обеспечивают хорошее распределение наполнителей в резиновых смесях и предохраняют последние от перевулканизации. М. Л.

11121 П. **Способ получения смесей из натурального или синтетического каучука.** **Швейтцер** (Verfahren zur Herstellung von Natur- und Kunstkautschukmassen. Schweitzer Otto) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГФР 877828, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 14, 3119 (нем.)]

Вспомогательный материал для смесей из НК или СК, а также для набухания регенерата состоит из конденсационных остатков крекинга минер. и синтетич. масел, представляющих собой смесь жидких высококипящих, высокомолекулярных, частично ненасыщ. углеводородов, с большим содержанием ароматич. соединений; т. кип. их 250—380°/4 *мм*, вязкость 1000—10 000 *спуаз*. М. Л.

11122 П. **Способ введения наполнителей в смеси, содержащие бутадиенстирольные сополимеры, и улучшение их шприцуемости.** **Имхаузен, Имхаузен** (Verfahren zum Verteilen von Füllstoffen in Kautschuk-Mischungen, die Mischpolymerisate aus Butadien und Styrol enthalten, und zum Verbessern ihrer Spritzfähigkeit. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G. und Dr. Karl-Heinz Imbausen]. Пат. ГФР 893405, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3589 (нем.)]

В резиновые смеси из бутадиенстирольного каучука, содержащие жирные к-ты или продукты их омыления, перед вулканизацией вводят водорастворимые силикаты, напр., растворимое стекло. М. Л.

11123 П. **Способ вулканизации каучука.** **Мингассон** (Verfahren zur Vulkanisierung von Kautschuk. Mingasson Georges) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord, l'Etablissements Kuhlmann, Soc. An. des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, Compagnie Francaise de Produits Chimiques et Industriels du Sud-Est]. Пат. ГФР 892241, 5.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 14, 3119 (нем.)]

При вулканизации каучука применяют ускоритель с ф-лой $C_9H_{10}ON_2S_2$, получаемый окислением меркаптобензотиазола или дибензотиазилдисульфида в присутствии диметиламина, в частности, в водн. растворе. М. Л.

11124 П. **Стабилизация бутадиеновых сополимеров.** **Бивер** (Preservation of butadiene copolymers. Beaver David J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2668161, 2.02.54

К латексу, получающемуся в результате сополимеризации мономера с сопряженными двойными связями и винилароматич. мономера, прибавляют небольшое кол-во фенетил-окси-бифенила с ф-лой: $C_6H_5C_6H_3OH[CH(CH_3)C_6H_4R]_n$, где R — H, Cl или алкил, n—целое число <3. М. Л.

11125 П. **Аралкилфенолы как противоокислители.** **Ки** (Aralkyl phenols as antioxidants. Kehe Henry J.) [B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2670340, 23.02.54

В качестве противоокислителя применяют 0,1 — 10 вес.% полиаралкилированного фенола ($C_6R'_5OH$), где 2 или 3R'— аралкильные радикалы: [n-RC_6H_4C (CH_3, R—)], а остальные R' — H или CH_3, R — H или CH_3 (не больше одного). М. Л.

11126 П. **Способ крепления регенерированной целлюлозы к резине и клейкая аппретура для этой цели.** **Стокс** (Method of bonding regenerated cellulose to rubber and an adhesive finish for the purpose. Stokes Jefferson Adger) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2671042, 2.03.54

На каркас из регенерированной целлюлозы наносят водн. эмульсию аппретуры, состоящей из аминного мыла жирной к-ты с 10—18 атомами С и клея, представляющего собой смесь термореактивной фенольальдегидной смолы и бутадиенового сополимерного латекса; соотношение смолы и сополимера изменяется от 1 : 9 до 1 : 1. Отношение содержания бутадиена к содержанию других мономеров лежит в пределах от 1 : 1 до 1 : 40. После нанесения эмульсии перед креплением к резине каркас просушивается. Ю. Д.

11127 П. **Способ крепления резины к металлу, стеклу и т. п.** **Блэкмор** (Verfahren zum Binden von Kautschuk an Metall, Glas od. dgl. Blackmore Robert Hewitson) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Пат. ГФР 884570, 27.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 15, 3350 (нем.)]

Для привулканизации применяют связующий слой из р-ра каучука, содержащего SeO_2 (если нужно, в гидратированном виде). М. Л.

11128 П. **Способ получения формоустойчивых ячеистых тел** (Verfahren zur Herstellung formbeständinger Zellkörper) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Австр. пат. 176022, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3810 —3811 (нем.)]

Готовые ячеистые тела из каучука, поливинилхлорида, полистирола и других пластмасс подвергаются термообработке с одновременной вытяжкой в течение 6—24 час. Т-ра термообработки зависит от применяемого материала. Термообработку можно совмещать с одновременной обработкой вакуумом или легко диффундирующими газами (H_2, CO_2). Ячеистые тела, полученные таким образом, не подвергаются усадке и пригодны для использования в качестве обивочного материала, для матов, тепло-, звуко- и электроизоляции, амортизаторов, подошв. М. М.

11129 П. **Производство текстильных материалов с пониженной способностью пропускать инфракрасные лучи** (Production of textile fabrics of reduced infra-red transmission) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 718533, 17.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 56 (англ.)]

На поверхность ткани под давлением наносится эмульсия типа вода в масле. Масляная дисперсионная среда содержит этерифицированную мочевино- или меламиноформальдегидную смолу, пластифицированную алкидной смолой, и металлич. чешуйчатый порошок, частицы которого приклеиваются к поверхности ткани. Водн. дисперсная фаза может состоять из бутадиенакрилнитрильного латекса, кол-во сополимера не должно превышать 67% общего содержания смол. Ю. Д.

11130 П. **Способ производства пористых материалов.** **Штегер** (Procédé de fabrication de corps cellulaires. Staeger R.) Франц. пат. 1021422, 18.02.53 [Rev. gen. caoutchouc, 1953, 30, № 8, 599 (франц.)]

Для произ-ва материалов с замкнутыми порами под внешним давлением вводят газ, подогревают и после расширения газа и образования пор охлаждают. Для ускорения растворения газа к исходному материалу прибавляют р-ритель или тонкоизмельченный пластифицирующий агент. Приведены 2 примера приготовления пористого поливинилхлорида и один пример — пористой резины. М. Л.

11131 П. **Процесс производства пробок из агломерированной корки.** **Кинтана** (Procédé de fabrication de bouchons en liège aggloméré. Quintana

Р.). Франц. пат. 1045111, 24.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1642 (нем.)]

Пробку или ее отходы варят, сушат при 100°, измельчают (до 1—2 *мм*), вновь недолго нагревают до 100°, смешивают с р-ром каучука в хлф вместе с ускорителем, ZnO, S и небольшим кол-вом каучуковой крошки, смесь шприцуют в виде стержней и вулканизуют. М. Л.

11132 П. Способ склеивания полиэтилена с каучуком, в частности при изоляции электрических кабелей (Method of bonding polyethylene to rubber, particularly insulating layers of these materials of electric cables) [Western Electric Co.]. Англ. пат. 705338, 10.03.54 [India-Rubber J., 1954, 126, № 20, 28 (англ.)]

Для склеивания полиэтилена с НК или СК между ними помещают не меньше 3, лучше не меньше 4 слоев из смесей полиэтилена с каучуком. Если можно пренебречь ухудшением электрич. свойств, то прочность склейки может быть увеличена введением сажи. М. Л.

11133 П. Слоистые продукты. Винкельман, Моффетт (Schichtkörper. Winkelmann Herbert A., Moffett Eugen W.) [Marbon Corb.]. Пат. ГФР 896262, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 10, 2288 (нем.)]

Слоистые продукты получают из каучука и другого материала со связующим слоем из галоидсодержащего производного каучука, причем S и ускоритель находятся либо только в связующем слое, либо также и в каучуке. М. Л.

11134 П. Способ регенерирования вулканизованного каучука. Сарторелли (Verfahren zum Regenerieren von vulkanisiertem Kautschuk. Sartorelli Umberto) [Pirelli Societa per Azioni]. Пат. ГДР 509, 30.11.53

При регенерировании старой резины по щел. методу, до обработки щелочью резина набухает в нейтр. в-ве, напр. в высококипящих углеводородах, смолах, средних или тяжелых минер. маслах и т. п., при т-ре не выше 50°. М. Л.

11135 П. Сополимер, получаемый из него эластичный продукт и способ его приготовления. Браун (Interpolymer, elastic product thereof, and method of making same. Brown Harold P.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2671074, 2.03.54

Приготовляют однородную пластичную смесь из пластичного каучукоподобного материала, содержащего на 100 ч. полимера 0,001—0,350 хим. вес. эквивалентов, связанных групп СООН (этот материал получается полимеризацией при т-ре от —10 до —160° в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса смеси мономеров из 50—99 вес.% алифатич. моноизоолефина и 50—1% хлорангидрида α,β-ненасыщенной карбоновой к-ты с последующим гидролизом сополимера для превращения в нем хлорангидридных групп в карбоксильные) и окиси поливалентного металла в кол-ве, эквивалентном по крайней мере половине связанных групп СООН. При нагревании смеси при 51—205° она превращается в эластичный полимерный карбоксилат металла. М. Л.

См. также: 9992, 10021

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

11136. Электротехнические свойства пластмасс. Пентинен (Muovien sähköteknillisistä ominaisuuksista. Penttinen A.), Tekn. aikakauslehti, 1954, 44, № 9, 229—232, 254 (фин.; резюме англ.)

Приводятся методы определения электротехнич. свойств пластмасс: уд. внутреннего и поверхностного электрич. сопротивления, диэлектрич. постоянной, тангенса угла диэлектрич. потерь, теплостойкости, воспламеняемости и таблица показателей свойств электроизоляционных материалов. М. Т.

11137. Пластики в конструкциях самолетов и управляемых снарядов. Брейхем (Plastics in aircraft and guided missile structures. Braham Wm. E.), Plastics, 1953, 18, № 195, 350—352 (англ.)

11138. Испытание пластмасс при высоких и низких температурах. Клут, Мак-Ки (Plastics testing at high and low temperatures. Klute C. H., McKee L. B.), ASTM Bull., 1954, № 202, 50—55 (англ.)

Дано описание оборудования для произ-ва различных механич. испытаний на универсальной машине мощностью 27,18 *т*, при т-рах от —56 до 260°, и прибора для определения уд. ударной вязкости при комнатной и низкой (—56°) т-ре. Для образцов слоистого пластика определены предел прочности при статическом изгибе, растяжении и уд. ударная вязкость при т-рах от —56 до 260°. Нагрев и охлаждение оборудования и образцов при испытании производился нагнетанием вентилятором воздуха, предварительно охлажденного или нагретого до необходимой температуры. Н. А.

11139. Газовыделение пластмасс в процессе металлизации их под вакуумом. Холланд (The degassing properties in vacuum of plastics materials metallised by vacuum evaporation. Holland L.), Plast Inst. Trans, 1953, 21, № 45, 65—85 (англ.)

Газовыделение пластмасс под вакуумом является основным свойством, определяющим процесс металлизации пластмасс. Пластмассы содержат такие летучие продукты, как влага, р-рители, пластификаторы, которые выделяются при вакууме. Приведены результаты определения содержания летучих в различных пластмассах и пластификаторах, их т-ры кипения и давление паров при т-рах от 0 до 60°. Наилучшими в условиях вакуумирования являются полистирол и полиметилметакрилат, а из пластификаторов — трикрезилфосфат и хлорированные углеводороды. Описан механизм газовыделения из пластмасс при глубоком вакууме. Библ. 20 назв. И. З.

11140. Ползучесть термопластичных материалов. Лезавр (Le fluage des thermoplastiques. Lesavre Jean), Rev. gén. caoutchouc, 1953, 30, № 12, 906—914 (франц.)

Предлагается новая механич. модель, которая дает представление о реологич. поведении термопластичных материалов, учитывающая различия в их эластичности, а также влияние т-ры. Дается общее изложение проблемы ползучести и описание опытов с поливинилхлоридом, полистиролом и полиметилметакрилатом. Из этих материалов изготовлялись образцы, которые испытывались как балки на двух опорах при трех разных т-рах. По остаточной стреле прогиба испытывавшиеся материалы классифицированы с точки зрения их ползучести. М. Л.

11141. Успехи промышленности кремнийорганических полимерных соединений. Ко (Progress report on the silicone industry. Coe Jerome T.), Yale Scient. Mag., 1954, 29, № 1, 12—14, 32 (англ.)

Обзор свойств и областей применения кремнийорганич. полимеров. А. Ж.

11142. Промышленное применение полиорганосилоксанов. Миллер (Silicones uses and industrial applications. Miller H. R. H.), Canad. Plastics, 1954, Dec., 51—54, 82 (англ.)

Описаны некоторые новые области применения полиорганосилоксановых смол, масел, смазок и каучука. Новые типы полиорганосилоксановых масел широко используются в качестве смазок для прессформ при прессовании термопластичных смол, а также при ме-

ханич. обработке различных пластич. масс. Бумага, обработанная некоторыми видами полиорганосилоксанов, не прилипает к липким продуктам, что позволяет использовать ее для упаковки липких лент и т. п. материалов. На основе полиорганосилоксанов изготавливаются липкие ленты, обладающие хорошей адгезией к таким материалам, как политен и тефлон. Отмечается также использование винилтрихлорсилана для обработки стеклянного волокна для придания ему гидрофобности и для повышения механич. прочности стеклотекстолита во влажном состоянии. А. Ж.

11143. **Полиорганосилоксаны и их применение в электротехнической, машиностроительной и химической промышленности.** Смит (Silicones as engineering materials electrical, mechanical and chemical applications. Smith L. P.), Engineering, 1955, **179**, № 4665, 789—792 (англ.)

Описываются общие свойства различных материалов на основе кремнийорганич. соединений, и их применение в различных областях техники. Библ. 9 назв. А. Ж.

11144. **Кремнийорганические электроизоляционные материалы и их применение в электротехнике.** Рунге, Филипп (Silikonisolierstoffe und ihre Anwendungen in der Elektrotechnik. Runge F., Phillipp H. J.), Technik, 1953, Messesonderheft, 158—160 (нем.)

Приведены общие сведения о теплостойких кремнийорганич. электроизоляционных материалах, которые состоят из кремнийорганич. связующего и теплостойкого наполнителя. Наиболее употребительными наполнителями являются стеклянная ткань, асбест, асбобумага и порошкообразная слюда. На основе стеклоткани и асбобумаги изготавливаются теплостойкие слоистые материалы, а на основе асбеста и слюды — теплостойкие пресскомпозиции. Описанные материалы находят применение в различных областях электромашиностроения. А. Ж.

11145. **Полиорганосилоксаны в производстве упаковочных материалов.**— (Silicones in packaging.—) Packaging, 1954, **36**, № 292, 42—45, 47 (англ.)

Способность полиорганосилоксанов придавать гидрофобные сьойства различным материалам широко используется в произ-ве упаковочных материалов. При обработке стеклянной тары для пищевых пастообразных продуктов последние не смачивают и не прилипают к стенкам тары, что позволяет содержать и использовать продукты более гигиеничным образом. Обработка лабор. посуды (бюретки) позволяет получать горизонтальный мениск, что облегчает отсчет результатов. Гидрофобизация тары для растительных пищевых масел исключает миграцию масла по стенкам сосуда. Бумага, обработанная полиорганосилоксанами, используется для произ-ва дешевых плащей, хорошо защищающих от дождя, для упаковки липких предметов — липких лент, сырой резины, пищевых продуктов — масла, маргарина, желе, пирожных и т. п. Такая бумага применяется также для обкладки форм при выпечке кондитерских изделий с большим содержанием сахара и для упаковки замороженных продуктов. Для обработки стекла чисто вымытую и обработанную соляной к-той стеклянную поверхность опрыскивают эмульсией или р-ром полиорганосилоксанов, после чего стекло высушивается в печи в течение ~1 часа при 300°. Для обработки бумаги последняя пропитывается или опрыскивается 2—3%-ным р-ром полиорганосилоксанов, высушивается, термообрабатывается в течение 30 сек. при 120°, сматывается в горячем состоянии в рулоны и выдерживается в течение 2 — 3 дней для созревания. А. Ж.

11146. **Стеклопластики.** Пиккетт (Glass-reinforced plastics. Pickett F. N.), Rubber and Plast. Age, 1954, **35**, № 12, 586—587 (англ.)

Для стеклянного волокна (СВ) применяются: замасливатель, состоящий из смеси крахмала с маслом и предназначенный для обеспечения текстильной переработки СВ, и средства, предназначенные для повышения адгезии связующего к СВ и представляющие собой поливинилацетат с комплексными соединениями хрома (комплексное соединение смешанной хромовой соли метакриловой и соляной к-ты и хромоксихлорида) или кремнийорганич. соединения. Перед обработкой СВ необходимо удалить с них замасливатель путем термич. обработки или отмывки. Обработка СВ резко повышает свойства готового стеклопластика. Автор высказывает предположение, что если применять в качестве арматуры тонкую стальную сетку, а в качестве связующего — эпоксидную смолу, то можно получить весьма прочный материал. Приведены сравнительные данные о физ.-мех. показателях английских и американских стеклопластиков. С. И.

11147. **Стеклопластики.** Бейер (Glasfaserverstärkte Kunststoffe. Beyer Waldemar), Kunststoffe, 1954, **44**, № 10, 413, 415—425 (нем.)

Обзорная статья по стеклопластикам (С). Рассмотрены основные вопросы по произ-ву, свойствам и применению С. Дана характеристика стеклянного волокна, стеклотканей и основных типов применяемых связующих. Описаны способы произ-ва изделий из С: в закрытых прессформах при низком давлении; путем предварительного таблетирования стеклянных волокон в формах с засасыванием смолы при помощи вакуума; формование под давлением и вакуумом посредством резинового мешка в позитивных или негативных формах; изготовление изделий сложной конфигурации на гипсовых формах; непрерывные способы получения полосовых, листовых и гофрированных материалов. С. И.

11148. **Применение стеклопластиков.**— (How to use fibreglass-reinforced plastics.—), Machinist, 1954, **98**, № 42, 1825—1831 (англ.)

Краткий обзор по стеклопластикам (С), включающий разделы: свойства С; виды стекловолокнистых материалов, применяемых для С; технология формования изделий из С. Приведена таблица физ. свойств (прочность и уд. прочность на растяжение, прочность на сжатие, изгиб и удар, уд. вес, влагопоглощение, теплопроводность, коэфф. линейного расширения) С, изготовленных из ровницы, стеклоткани и матов из нарезанного волокна. На графиках показаны: прочность С на изгиб и разрыв в зависимости от содержания стекла и времени выдерживания в воде. С. И.

11149. **Обработка стеклянных тканей и замасливание волокон.** Калхун (Glass fabric finishes vs. fiber sizings. Calhoun L. M.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 2, 132—134, 136 (англ.)

Для облегчения текстильной переработки стеклянных волокон на них наносится замасливатель, содержащий крахмал и смазывающие в-ва, не совмещающийся со связующим. Поэтому перед пропиткой смолами стеклянная ткань для удаления замасливателя термообрабатывается или подвергается хим. обработке и нагреву. Термообработка ткани достаточна при использовании в качестве связующих эпоксидных и кремнийорганических смол. Для большинства связующих с целью улучшения адгезии между волокнами и органич. связующим, а также с целью увеличения прочности стеклопластика во влажном состоянии, применяется обработка силанами или воланом — комплексным соединением смешанной хромовой соли метакриловой и соляной к-ты. В качестве замасливателей могут также применяться композиции, содержащие силаны или комплексные соединения хрома, пленкообразующие (поливинилацетат) и смазывающие в-ва, снижающие эффект гидрофобизации. Такие замасливатели особенно

пригодны при изготовлении стеклянных матов, ровницы, нитей. Применение ровницы для изготовления стеклоткани и стеклопластиков на ее основе исключает процесс обработки, облегчает пропитку ткани и удешевляет стеклопластик. Б. К.

11150. Вопрос смачивания волокон в производстве слоистых пластиков (La question du mouillage des fibres dans la fabrication des plastiques stratifiés **G. A.**), Rev. prod. chim., 1953, **56**, № 23—24, 450—451 (франц.)

Волан — комплексное соединение смешанной хромовой соли метакриловой и соляной к-ты и хромоксихлорида $CH_2{=}C(CH_3)COOCrCl_2 \cdot Cr(OH)Cl_2$ — новый продукт, применяемый в произв-ве слоистых пластиков для лучшего смачивания волокон (натуральных, искусств. или стеклянных) смолами и улучшающий механич. свойства пластиков и водостойкость. Этот продукт обладает способностью изменять природу поверхностей разнообразных продуктов (керамики, стекла, дерева, бумаги, натуральных и искусств. волокон и др.) таким образом, что его ненасыщ. группы направлены от поверхности и, следовательно. способны к взаимодействию с различными смолами (формальдегидными, меламиновыми, мочевинными и др.). Волан — жидкость темнозеленого цвета, с запахом спирта, плотностью 1,026, pH 1,8. Торговый продукт представляет собой р-р в изопропиловом спирте, ацетоне, воде. Конц-ия Волана в р-рах для пропитки зависит от природы пропитываемых материалов — обычно 0,5—2%; в некоторых спец. случаях 0,1—5%. При обработке Воланом рекомендуется нейтрализовать его до pH 6,5—7. Волан (100 ч.) растворяется в 4680 ч. воды, добавляется 222 ч. водн. р-ра 1% аммиака до pH 5—6,5. Обрабатываемая ткань, пропитывается этим р ром, затем сушится при соответствующей т-ре, зависящей от рода обрабатываемого материала, моется и повторно высушивается. Кол-во фиксируемого хрома должно быть 0,03—0,05%. А. П.

11151. Пластики на основе стекловолокнистых наполнителей и полиэфирных смол — материалы будущего. Шлитт (Polyester und Glasfasern — der Kunststoff «im Kommen». S c h l i t t W.), Gummi und Asbest, 1953, **6**, № 8, 330—332 (нем.)

Обзор по произ-ву и свойствам стеклопластиков на полиэфирной смоле. С. И.

11152. Стеклотекстолиты — конструкционный материал. Буши (Plastic laminates for structures. B u s h e y A r t h u r C., Jr), Military Engr, 1953, **45**, № 308, 447—449 (англ.)

Стеклотекстолит (С) на полиэфирных смолах используется как конструкционный материал вместо древесины и металла для строительства небольших судов. С не гниет, не заражается грибком, не подвергается коррозии, обладает высокой прочностью, благодаря чему суда из С могут храниться длительное время. Китобойные суда длиной 8 *м*, а также 11,5-*м* десантные суда водоизмещением 8,5 и 12 *т* изготовляются с применением пенистых заполнителей в трехслойной конструкции. Наибольшие суда из С: 15,5-*м* многосекционная, собранная на клее самоходная баржа с заполнителем из фенольных пенопластов, а также 17,5-*м* военное судно водоизмещением 40 *т*. Указывается на большое будущее стандартного домостроения из С для любых климатич. зон. А. Ф.

11153. Влияние времени, температуры и окружающей среды на механические свойства стеклотекстолита на полиэфирных связующих. Пьюзи, Кэри (The effects of time, temperature, and environment on the mechanical properties of polyester-glass laminates. P u s e y B. B., C a r e y R. H.), Mod. Plast., 1955, **32**, № 7, 139—140, 142, 144, 229; ASTM Bull., 1955, № 204, 54—58 (англ.)

Определены предел прочности при растяжении, сжатии и статич. изгибе 6 типов стеклотекстолитов (С) на основе полиэфирных связующих при 23—100°. Установлено, что при увеличении т-ры предел прочности при сжатии и статич. изгибе снижается больше, чем предел прочности при растяжении. С увеличением т-ры стирается значение предела пропорциональности при растяжении. Приведены кривые напряжение — относительное удлинение; показано, что предел прочности больше зависит от т-ры, чем модуль упругости. Установлено, что длительная прочность С зависит от вида связующего и значение ее значительно меньше, чем предел прочности при кратковременном нагружении образца. Длительная прочность снижается при пребывании С в воде. При применении С для конструкционных целей (напр., труб, подвергаемых постоянному нагружению и действию воды) длительная прочность в течение 1000 час. во влажных условиях более важна, чем предел прочности при растяжении. Б. К.

11154. Зависимость между временем, температурой и разрушающими напряжениями для стеклотекстолитов. Голдфейн (Time, temperature and rupture stresses in reinforced plastics. G o l d f e i n S.), Mod. Plast., 1954, **32**, № 4, 148, 150—151, 238 (англ.)

Стеклотекстолит (С) применяется для изготовления понтонов, нефтепроводов, труб для холодной и горячей воды, баллонов для сжатого газа и других изделий, предназначенных для работы в течение длительного времени при высоких т-рах и под действием больших напряжений. На основании исследования С автор приходит к выводу, что для определения зависимости между т-рой и временем разрушения можно пользоваться ур-нием: $T\ (20 + \lg t) = K$, где T — абс. т-ра, t — время в часах, K — постоянная, вычисляемая на основании эксперим. данных. Применение этого ур-ния позволяет пользоваться результатами кратковременных испытаний при повышенных т-рах для получения ориентировочных данных на длительный срок при комнатной т-ре; степень точности этих расчетов неизвестна, так как в настоящее время не имеется еще фактич. результатов о долговременной работе С на полиэфирных смолах; данные о разрушении С в течение длительного времени, полученные путем экстраполяции кривых время — напряжение, согласуются в большинстве случаев с данными, полученными на основе ур-ния, выражающего зависимость между временем и температурой. С. И.

11155. Конструкционные слоистые пластики на основе эпоксидных смол. Илам, Хоппер (Structural laminates from epoxy resins. E l a m D. W., H o p p e r F. C.), Mod. Plast, 1954, **32**, № 2, 141—144 (англ.)

Стеклотекстолит на основе эпоксидных смол обладает высокой прочностью склейки между слоями, высоким пределом прочности при сжатии (4340—3940 *кг/см*²), при растяжении (3990 *кг/см*²) и большим модулем упругости (294 000 *кг/см*²). Для улучшения механич. характеристик рекомендуется термообработка стеклотекстолита после прессования. В качестве отвердителей эпоксидных смол применяются диэтиламинопропиламин, *м*-фенилендиамин, дициандиамид. Для получения термостойкого материала используется эпоксидная смола, модифицированная фенолформальдегидной смолой в присутствии дициандиамида. Адгезия эпоксидных смол к стеклоткани улучшается при обработке стеклоткани Воланом А. В качестве смазки против прилипания при прессовании применяют кремнийорганич. соединения в виде эмульсий. Б. К.

11156. Армированный стекловолокном листовой формовочный материал.— (Moldable reinforced sheet.—), Mod. Plast, 1954, **32**, № 4, 121—125, 233 (англ.)

Описаны методы произ-ва и свойства нового стеклопластика (С), состоящего из слоев элементарного стеклянного волокна, ориентированного в эпоксидной или полиэфирной смоле; волокно может быть ориентировано в одном направлении (под углом 90° или 120°), в зависимости от максим. прочности материала в данном направлении. С получается в виде листов толщиной до 12,7 *мм*, шириной до 1,22 *мм*; получены опытные образцы шириной 1,8 *м* и длиной 12 *м*; эпоксидная смола на С может оставаться незаполимеризованной в течение 1 месяца при 24° и 4 месяцев при 4,4°. Приведены данные об изменении веса и линейных размеров С при воздействии гептана, изопропилового спирта, этиленгликоля, нефти, серной к-ты, едкого натра, перекиси водорода и дистилл. воды. С. И.

11157. Стеклотекстолит на полиэфирном связующем для химической промышленности. Стивенсон (Glass fibre/polyester laminates for chemical engineering. Stevenson J. R.), Brit. Plastics, 1954, **27**, № 8, 326—327 (англ.)

В виде таблиц и графиков представлены данные, характеризующие механич. свойства стеклотекстолита (С) в различных условиях в сравнении с другими материалами, применяемыми в хим. пром-сти: 1) хим. устойчивость С при определенных т-рах и конц-иях различных в-в (ацетона, этилового спирта, сернокислого алюминия, аммиака, хлористого аммония, бензина, четыреххлористого углерода, этилацетата, этиленгликоля, хлористого железа, формальдегида, соляной к-ты, перекиси водорода, льняного масла, ртути, азотной к-ты, хлористого натрия, сернистого газа, трихлорэтилена); 2) изменение прочности на статический изгиб С при длительном воздействии (до 15 недель) воды и 10%-ных р-ров серной к-ты и едкого натра С. И.

11158. Порошкообразные композиции, упрощающие изготовление пенопластических кремнийорганических материалов. Уэйер (Pre-mixed powder simplifies forming of silicone foams. Weyer D. E.), Mater. and Methods, 1954, **40**, № 6, 102—104 (англ.)

Три новых композиции R-7001, R-7002 и R-7003, выпущенные фирмой Dow Corning, являются исходным материалом для получения кремнийорганических пенопластов, обладающих высокой теплостойкостью и огнестойкостью. Композиции представляют собой сухую порошкообразную смесь смолы, наполнителя, пенообразователя и катализатора. Материал засыпается в форму или полость изделия и нагревается до определенной т-ры, при которой происходит плавление смолы и разложение газообразователя. Образовавшийся материал заполняет полость формы. R-7001 и R-7002 можно вспенивать непосредственно в изделии, в то время как R-7003 допускает изготовление только листов или блоков, но обладает большей прочностью на сжатие. Свойства пеноматериалов близки между собой и характеризуются следующими данными: т-ра вспенивания 160°, плотность 0,19—0,26 *г/см*³, размер ячеек 2 *мм*, прочность на сжатие (в *кг/см*²) при 25° 7—22,5; после действия т-ры 265° в течение 30 мин. и 200 час. прочность на сжатие составляет, соответственно, 0,35—5,27 и 1,76—4,92. Потеря в весе (в %) при вспенивании составляет 1—1,2, после действия т-ры 300° в течение 200 час. 3,2—4,0 и после действия т-ры 375° в течение 72 час. 5,2—8.5. Водопоглощение после 24 час. пребывания в воде составляет 2,1—3,2%, теплостойкость (по методике ASTM) 375°, теплопроводность—3,72 *кал/см час.град*, диэлектрич. постоянная при 8,5·10⁹ *гц* 1,27—1,37 в зависимости от т-ры и влажности. Недостаток этих пеноматериалов состоит в проявлении каучукоподобных свойств при т-ре ~ 95°. При этой т-ре материал можно формовать. Последующее нагревание (24 час. при 250° для панели толщиной 6—9 *мм*) увеличивает прочность материала на сжатие при высоких температурах. А. Ж.

11159. Высокотемпературная изоляция из новой кремнийорганической смолы, образующей пенопласт.— (New silicone resin-foamed in place is high temperature insulator.—), Mater. and Methods, 1953, **38**, № 5, 96—97 (англ.)

Фирмой Dow Chemical Corp. разработаны две марки кремнийорганической смолы XR-543 (I) и XR-544 (II), предназначенные для теплоизоляции. Пенопласты из этих смол после 20 час. пребывания при 370° мало изменяют свои размеры. I при нагревании до 260° становится эластичной и значительно снижает прочность на сжатие. Она применяется как электро-, звуко- и жаростойкая изоляция, где требуется стойкость к вибрациям и влаге, а также плавучесть. II имеет при повышенной т-ре более высокую прочность на сжатие, чем I. Она применяется в огнестойких конструкциях и как электро-, звуко- и жаростойкий изоляционный материал в тех случаях, когда от него требуется повышенная механич. прочность. I и II представляют прозрачные хрупкие смолы. I плавится при т-ре 121—143°, II — при т-ре 138—149°. К расплавленным смолам добавляются порообразователь и катализатор, смолы заливаются в формы, нагреваются до наступления процесса порообразования (140—160°), причем с повышением т-ры плотность получаемого пенопласта, имеющего однородные сферические поры, уменьшается. После окончания процесса порообразования смола, при постепенном повышении т-ры, подвергается окончательному отверждению. Смолы могут также отливаться в виде блоков или листов, которые можно резать обычными инструментами для обработки дерева. С. Ш.

11160 П. Полимеризация мономеров олефинового ряда с ванадиевым катализатором. Говард (Polymerization of ethylenically unsaturated compounds with vanadous catalyst. Howard Edward G., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2683140, 6.07.54

Способ полимеризации олефиновых мономеров отличается тем, что процесс полимеризации проводится в водн. дисперсии, при контакте полимеризуемого в-ва с ионами V^{2+}, которые являются единственным восстановителем в системе, а также в присутствии производных гидроксиламина. А. Ж.

11161 П. Полимеризация в присутствии перекиси алкилированного винилциклогексена. Джонс (Polymerizations with peroxide from alkylated vinylcyclohexene. Jones Jean P.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2708664, 17.05.55

Диены с сопряженными связями полимеризуются в водн. дисперсии в присутствии активатора и инициатора. Отличие способа состоит в том, что инициатор получается при взаимодействии 1—20 молей 2,3-диметилбутана и 1 моля винилциклогексена в присутствии катализатора алкилирования (0,01—2 объема на 1 объем углеводородов), при т-ре 10—65° в течение 25—320 мин. Р-ция проводится в жидкой фазе, под давлением, с образованием углеводородов, содержащих 14 атомов С, которые выделяются в виде фракции с т. кип. 242,5—265,5° и окисляются затем в присутствии воздуха при повышенной температуре. А. Ж.

11162 П. Полимеризация ненасыщенных органических соединений ряда этилена. Парк, Дикки (Polymerization of ethylenically unsaturated organic compounds. Park H. F., Dickey R. M.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 717571, 27.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 2, 60 (англ.)]

Ненасыщенные соединения (олефины, диолефины, винилиденовые и винильные производные, напр., стирол, этилен, винилгалогениды) полимеризуются в присутствии инициаторов, образующих бирадикалы при гомолитич. расщеплении. К числу таких инициаторов относятся циклич. перекиси (напр., перекиси янтарной, фталевой и щавелевой к-т и циклич. перекись бериллия), полимерные перекиси (напр., полимерная перекись бериллия, перекись себациновой, терефталевой к-т и 2,3-диметил-2,3-дипероксибутан) и ненасыщ. перекиси, содержащие не менее двух ненасыщ. групп (напр., перекиси коричной, акриловой или 4,4'-дивинилбензойной кислот). А. Д.

11163 П. Способ получения полиэтилена. Франта (Verfahren zur Herstellung vor Äthylenpolymerisaten. Franta William Alfred) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ГФР 904949, 25.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 23, 5184 (нем.)]

Для получения полиэтилена с уд. в. 0,925—0,950, прочностью > 2100 *кг/см²* и вязкостью в расплавленном состоянии (при 190°) 6—9 спуаз, этилен полимеризуют в присутствии инициатора и циклогексана (не менее 0,04 ч. на 1 вес. ч. этилена). Так напр., полимеризация проводится в присутствии (в ч. на 1 ч. этилена): 0,0003 перекиси бензоила, 2,3 воды, 0,14—0,18 бзл. и 0,04—0,07 циклогексана. М. А.

11164 П. Способ получения композиций из полиэтилена и воска. Ньюберг, Вильсон, Сайко (Polyethylene-wax compositions and process for making same. Newberg Raymond G., Wilson Howard L., Sayko Andrew F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2706719, 19.04.55

Композиция, содержащая полиэтилен и нефтяной воск, получается при полимеризации этилена в присутствии катализатора и расплавленного нефтяного воска при т-ре > 70° и давл. 52,5—2100 *am*. А. Ж.

11165 П. Обработка синтетических полимеров (Finishing synthetic polymers) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 713806, 18.08.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 11, 498 (нем.)]

Для получения полимеров с малым показателем преждевременной вулканизации по Муни дисперсию, получаемую после полимеризации изомоноолефина с полиолефином (в частности сополимера изобутилена с изопреном) смешивают с водой при pH предпочтительно 4,5—6,5 при 60° в присутствии 1—4 вес. % (считая на сухой сополимер) диспергирующего агента (щел. соль предельной жирной к-ты с 12—20 атомами С) и отгоняют летучие компоненты (поддерживая pH ниже 7). При такой обработке обеспечивается гидролиз стеарата цинка, применяемого при выделении полимера. М. Л.

11166 П. Полимеризация ненасыщенных органических соединений. Поргес, Элли, Берроуз (Polymerization of unsaturated organic compounds. Porges J., Elly J., Burrows E. T.) [Styrene Products, Ltd]. Англ. пат. 716429, 6.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 4331 (англ.)]

Для получения полистирола с большим мол. весом и для увеличения скорости полимеризации, стирол полимеризуют в присутствии азосоединений ф-лы $RC_6H_4N{=}N{-}N(COCH_3)C_6H_4R'$, где R и R'—H или алкил, содержащий не более 4 атомов С, который может занимать любое положение в ароматич. ядре. Инициаторы подобного состава получаются при пропускании кетена в течение 1 часа при 20° в эфир. или бзл. р-р соответствующего аминоазосоединения, с последующим удалением р-рителя под вакуумом. Продукты р-ции перекристаллизовывают из лигроина. Этим путем получены N-ацетил-3-метилдиазоаминобензол (т. пл. 116°) и N-ацетил-2,4'-диметилдиазоаминобензол (т. пл. 101°) наряду с известными ранее N-ацетилдиазоаминобензолом, N-ацетил-4-метилдиазоаминобензолом и N-ацетил-4,4'-диметилдиазоаминобензолом. Напр., 10 ч. стирола, содержащего 0,01 ч. N-ацетил-3-метилдиазоаминобензола нагревается в запаянной трубке 4,5 час. при 110° и 1,5 час. при 120°. Выход полимера составляет 98,3%. А. Ж.

11167 П. Способ эмульсионной полимеризации стирола и его производных (Process for the emulsion polymerization of styrene and related compounds) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 713492, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i 668 (англ.)]

Стирол и его производные полимеризуются или сополимеризуются в эмульсии, напр., с небольшим кол-вом (до 2%) акриловой или метакриловой к-ты. Отличие способа состоит в том, что р-р эмульгатора постепенно добавляется к смеси мономера и воды, не содержащей поливалентных катионов, причем одновременно в смесь вводится катализатор полимеризации с такой скоростью, что введение р-ра эмульгатора заканчивается прежде, чем введение р-ра катализатора. А. Ж.

11168 П. Способ получения высокополимеров из α-метилстирола. Веркема (Process for making high polymers of alpha-methyl styrene. Werkema Thomas E.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2658058, 3.11.53

α-Метилстирол полимеризуют при т-ре 0—30° в присутствии щел. металлов (Na, K, Li) или их сплавов (K + Li, Na + K и т. п.). Полученный жидкий р-р полимера в мономере фильтруют для отделения щел. металла, добавляя одновременно мономер к оставшейся реакционной жидкости. Л. П.

11169 П. Способ полимеризации ненасыщенных, галоидсодержащих органических соединений в водных эмульсиях. Фикенчер, Ортнер (Verfahren zur Polymerisation von ungesättigten halogenhaltigen organischen Verbindungen in Wäßriger Emulsion. Fikentscher Hans, Orthner Ludwig) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 873745, 16.04.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 1, 206—207 (нем.)]

Способ полимеризации ненасыщ. галоидсодержащих органич. соединений в водн. эмульсиях отличается тем, что в качестве эмульгаторов применяются соли сульфамидокарбоновых к-т ф-лы $R^1SO_2N(R^2)(R^3)$, где R^1 — углеводородный радикал не менее, чем с 10 атомами С, R^2— остаток низшей алифатич. к-ты и R^3— H, или углеводородный радикал. Напр., могут применяться парафинсульфамидодиацетат или -дибутират Na. С. Ш.

11170 П. Способ получения полимеров галоидопроизводных этилена (Process for the production of polymers of halogeno ethenes) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 717771, 3.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 65 (англ.))

Винилхлорид, трифторхлорэтилен или трифторэтилен полимеризуются при т-ре ниже 40° (напр., 20—30°) при облучении светом с длиной волны 2500—3700 A. А. Д.

11171 П. Суспензии полихлортрифторэтилена. Спранг (Suspensions of polymeric chlorotrifluoroethylene. Sprung Murray M.) [General Electric Co.]. Пат. США 2656331, 20.10.53

Патентуется жидкая суспензия тонкодисперсного высокомолекулярного полихлортрифторэтилена в смеси органич. жидкости, кипящей выше 110° и растворяющей полимер при повышенной т-ре, но ниже точки кипения, и нерастворяющего полимер насыщ. алифатич. кислородсодержащего разбавителя, кипящего выше 50°. Растворяющая жидкость представляет собой фторзамещенные в ядре ароматич. углеводороды, содержащие два ароматич. ядра и не имеющие других замести-

телей, или галоидсодержащие низшие алкилзамещенные ароматич. углеводороды, имеющие фтор в боковой цепи. Разбавителем могут быть простые и сложные эфиры, одноатомные спирты, кетоны, смесь одноатомных и двуатомных спиртов или смесь любых из перечисленных соединений. В. П.

11172 П. **Получение поливинилхлорида. Эверард, Гаррис** (Production of vinyl chloride polymers. Everard K. B., Harris I.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 723490, 9.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 199 (англ.)]

Способ получения поливинилхлорида в виде латекса со средним размером частиц до 1 μ или более и отличающихся большой однородностью состоит в том, что винилхлорид (или смесь его с другим мономером в соотношении до 1 : 1) диспергируется при перемешивании в водн. среде, содержащей катализатор полимеризации и электролит, образующий в водн. р-ре ионы поливалентного металла. Получающаяся дисперсия полимера стабилизируется эмульгатором, который вводится в смесь после начала полимеризации, при конц-ии полимера в дисперсии 0,5—1 вес. %. При необходимости осаждения ионов металла полностью или частично (при использовании полимера в виде латекса) в дисперсию можно вводить, напр., стеариновую к-ту, или же удобнее использовать для этой цели стеараты, применяемые как термостабилизаторы для полимера. Получаемый продукт особенно пригоден для изготовления паст путем смешения с пластификатором. А. Ж.

11173 П. **Получение полимеров винилхлорида. Гаррис** (Production of vinyl chloride polymers. Harris J.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 698359, 14.10.53 [Paint Manufact., 1953, **23**, № 12, 419 (англ.)]

Предложен метод получения полимеров винилхлорида путем полимеризации, в присутствии соответствующих катализаторов, винилхлорида или смесей соединений, содержащих, по крайней мере, 50 вес.% винилхлорида, эмульгированных в воде, в присутствии не менее двух эмульгирующих агентов, один из которых является водорастворимым (напр., натрийлаурилфосфат, а другой (или другие) растворим в мономере (напр., цетиловый спирт или сложный эфир жирной к-ты). И. Р.

11174 П. **Вулканизируемые композиции, содержащие поливинилхлорид и их получение. Даунинг** (Vulcanizable compositions comprising polyvinyl chloride and process of making same. Downing John) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 500098, 16.02.54

Вулканизируемую пластическую композицию получают, отщепляя из нерастворимого в ацетоне поливинилхлорида 3—10% общего кол-ва связанного HCl до получения полимера ф-лы $C_2H_{2+x}Cl_x$, где $x = 0{,}90$-$0{,}97$; HCl отщепляют обработкой полимера гидроокисью щел. металла в присутствии неполного, простого эфира гликоля. В конечный продукт вводят антиоксидант, напр. фенил-β-нафтиламин. Ю. В.

11175 П. **Пленки из поливинилхлорида. Фудзии** (Vinyl chloride resin films. Fujii Seiji) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 6497, 16.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 12463 (англ.)]

Смесь (в ч.): 100 поливинилхлорида, 50 диоктилфталата, 3 стеарата Cd и 1 $C_{10}H_4Cl_4$ вальцуется и прессуется при 180° в виде пленки толщиной 0,1 *мм*. Б. К.

11176 П. **Пленки и покрытия из паст на основе поливинилхлорида и пластификаторов** (Foils and coatings from pastes of vinyl chloride polymers-and plasticisers) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 725705, 16.03.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 257 (англ.)]

Пленки и покрытия, имеющие подобную коже матовую сухую поверхность, получаются при добавлении к пасте из поливинилхлорида и пластификатора 1—10 вес. % парафина в виде 20—60%-ной водн. эмульсии. Б. К.

11177 П. **Способ приклейки поливинилхлоридных пленок и пластинок на металлические подставки. Берг, Дориат, Грубер** (Verfahren zum Verkleben von Polyvinylchloridfolien und -platten auf Unterlagen, insbesondere Metallen. Berg Herbert, Doriat Martin, Gruber Wolfgang) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ГФР 887267, 20.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2510 (нем.)]

Для приклейки поливинилхлоридных пленок и пластинок на изделия, в частности металлич. подставки, последние покрываются р-ром или пастой поливинилхлорида или сополимера в пластификаторе, к которому добавлена Fe_2O_3. При нагревании на подставку укладываются пленки или пластинки из такого же полимерного в-ва, которые покрыты слоем поливинилхлорида или сополимера. Н. А.

11178 П. **Пустотелые изделия из пластиков и метод их формования** (Hollow moulded plastic articles and method of forming same) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 725100, 2.03.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 6, 250 (англ.)]

При формовании обуви из поливинилхлоридного пластика с изолирующей подошвой, после первого слоя пластика, помещенного на внутреннюю часть прессформы, укладывается второй слой подобной же композиции, но содержащей дополнительно пенообразователь. Желатинизация первого слоя производится при предварительном нагревании до наложения следующих слоев. При окончательном отверждении второй слой вспенивается и прочно соединяется с первым слоем. Б. К.

11179 П. **Краны для аппаратов. Иббетсон, Иббетсон** (Stoppers for containers. Ibbetson M. J., Ibbetson H.). Англ. пат. 724364, 16.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 5, 207 (англ.)]

Кран для разгрузки емкостей, расположенный на верхней стенке аппарата, изготавливается путем прессования из полиэтилена или поливинилхлорида и состоит из пробки, корпуса и наружного фланца. А. Ж.

11180 П. **Полимеризация эфиров α-хлоракриловой кислоты. Анспон, Пшорр** (Polymerization of α-chloroacrylates. Anspon Harry D., Pschorr Frank E.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2683705, 13.07.54

Эфиры α-хлоракриловой к-ты полимеризуются в присутствии соединений ф-лы $Sn(R)(R')_3$ или $(R_2SnO)_x$, где R — алкил, циклоалкил, аралкил, арил или алкенил и R′—алкил, циклоалкил, аралкил, арил, алкенил, ацилокси -или алкоксигруппа, x — целое число не менее 1. В указанных соединениях исключается одновременное присутствие алкокси- и ацилоксигрупп. А. Ж.

11181 П. **Эмульсионная полимеризация винилацетата. Бристол, Тернбулл** (Emulsion polymerization of vinyl acetate. Bristol John E., Turnbull Norris) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2662866, 15.12.53

Винилацетат диспергируется в 2—10%-ном (по весу) водн. р-ре гидрофильного диспергирующего агента, представляющего полигидроксильное полимерное пленкообразующее соединение, не растворимое в воде при т-ре $< 50°$, но растворимое при т-ре от 50° и выше. Дисперсия, содержащая $\leqslant 5$ вес. % мономера, подвергается полимеризации в присутствии инициатора перекисного типа. По мере хода полимеризации диспер-

гируют следующие порции мономера, поддерживая конц-ию мономера $\leqslant 5$ вес. % при конц-ии полимера $\leqslant 20$ вес. % и $\leqslant 3\%$ при конц-ии полимера $> 20\%$. Полимеризация продолжается до тех пор, пока содержание полимера достигнет 20—40 вес. %; pH реакционной смеси вначале поддерживается $\geqslant 4$, а к концу р-ции $\leqslant 6$. Прежде чем полимеризация пройдет на 50% в реакционную смесь вводится первичный насыщ. или моноолефиновый спирт в кол-ве 0,1—5% от общего веса полимеризуемого винилацетата и насыщ. алифатич. или ароматич. углеводород (напр., бензол) в кол-ве 10—500 вес. % от спирта. Спирт имеет хотя бы одну углеродную цепь, содержащую $\geqslant 8$ атомов C, при общем кол-ве атомов C в молекуле спирта от 8 до 20. Углеводород содержит в молекуле 6—20 атомов C и не менее одной неразветвленной углеродной цепи с числом атомов $C \geqslant 6$ или же имеет ф-лу $C_6H_{6-n}R_n$, где R — алкил, имеющий 1—10 атомов C и n — целое число от 1 до 3. С. Ш.

11182 П. Способ получения низкомолекулярного поливинилацетата. Монахан (Process for preparation of low molecular weight polymers of vinyl acetate. Monaghan Leo J.) [Shawinigan Resins Corp.]. Пат. США 2704753, 22.03.55

Для получения поливинилацетата с вязкостью 1 *M* р-ра в бензоле при 20° в пределах 1—3 *спуаз* смесь 100 ч. винилацетата, 0,02—1 ч. перекиси водорода, водорастворимой соли щел. металла и карбоновой к-ты, не менее 4 ч. воды и 20—180 ч. органич. р-рителя, состоящего в основном из кетона ф-лы RCOR′ (R и R′ — алкил, содержащий 1—7 атомов C), нагревают при перемешивании при 60—100°. После достижения требуемой степени полимеризации р-ритель отгоняют и полимер выделяют из водн. среды. Кол-во водорастворимой соли составляет 0,2—1 моля на каждый моль H_2O_2. Исходная смесь не образует устойчивой водн. эмульсии. А. Ж.

11183 П. Приготовление высоковязкого поливинилового спирта. Брайант, Корнтуэйт (Preparation of high viscosity polyvinyl alcohol. Bryant Harold W., Cornthwaite William R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2668809, 9.02.54

Винилацетат полимеризуют в присутствии 0,01—10 вес. % (от винилацетата) моноолефина, имеющего 12—18 атомов C и двойную связь на конце молекулы, и р-рителя в кол-ве 0—30 вес. % от винилацетата. В полученном полимере омыляют не менее 75% ацетатных групп. М. Л.

11184 П. Способ получения поливинилацеталей. Херман, Хенель (Verfahren zur Herstellung von Acetalgruppen enthaltenden Polyvinylverbindungen. Herrmann Willy O., Haehnel Wolfram) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ГФР 912506, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10826 (нем.)]

Для получения ацеталей поливиниловый спирт или его омыляемые производные конденсируются с альдегидом в присутствии органич. к-т, не содержащих неорганич. заместителей, до образования нерастворимых в воде ацеталей. Напр., триоксиметилен растворяется в горячей муравьиной к-те, к р-ру добавляется поливиниловый спирт, после дальнейшего прибавления муравьиной к-ты смесь кипятится в течение 10 час. и образовавшийся ацеталь экстрагируется из смеси метанолом. Полимер имеет волокнистую структуру. Кроме муравьиной к-ты, могут применяться уксусная, масляная и молочная к-ты, а кроме формальдегида, алифатич. и ароматич. альдегиды. М. А.

11185 П. Поливинилбензальацетофенон. Унру, Аллен (Polymers of vinyl benzal acetophenones. Unruh Cornelius C., Allen Charles F. H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2706725, 19.04.55

Способ получения полимера путем конденсации в присутствии катализатора продукта полимеризации в-ва ф-лы $CH_2 = CH - A - CO - CH_3$ (где A — моноциклич. 2-валентный ароматич. радикал бензольного ряда), с бензальдегидом. А. Ж.

11186 П. Получение поливинилбензальацетофенона. Унру (Preparation of vinyl benzal acetophenone polymers. Unruh Cornelius C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2708665, 17.05.55

Способ получения растворимого в органич. р-рителях, светочувствительного полимера винилбензальацетофенона состоит в том, что полимер, образующийся при полимеризации соединения ф-лы $RCH = CH_2$ (R — моноциклич. арил бензольного ряда), ацилируется в р-ре CS_2 при перемешивании и т-ре 5—15° галоидангидридом коричной к-ты (I) в присутствии $AlCl_3$. Соотношения компонентов составляют не менее 0,5 моля I на элементарное звено полимера и $\sim 1{,}1$ моля $AlCl_3$ на каждый моль I. А. Ж.

11187 П. Ненасыщенные эфиры замещенных циклогексанкарбоновых кислот, их полимеры и композиции на их основе. Моррис, Шокал, Буле (Unsaturated esters of substituted cyclohexanecarboxylic acids, polymers thereof, and compositions containing the same. Morris Rupert C., Shokal Edward C., Buls Vernon W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2671060, 2.03.54

Патентуется сложный эфир одноатомного спирта, не менее чем с одной ненасыщ. связью, и насыщ. монокарбоновой к-ты, содержащей 6-членный углеродный цикл, в котором один атом C соединен с карбоксильной группой, а другой — с третичным алкильным радикалом. Патентуется также полимер этого эфира, и композиция, содержащая нитроцеллюлозу и указанный полимерный эфир. М. Л.

11188 П. α-Фторациламинометилакрилонитрил и его полимеры. Кувер, Дикки (Alpha fluoroacylaminomethyl acrylonitriles and polymers thereof. Coover Harry W., Jr, Dickey Joseph B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2706728, 19.04.55

Патентуются α-фторациламинометилакрилонитрил и продукты его полимеризации. Мономер имеет ф-лу $CH_2{-}C(CN)CH_2N(R)COR^1$, где R — H или группа —CO— R^1 и R^1 — фторалкильная группа, содержащая 1—3 атома C. А. Ж.

11189 П. Растворы полиакрилонитрила (Polyacrylnitrile solutions) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 714530, 1.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 518 (англ.)]

Для растворения полиакрилонитрила предложен водн. р-р жидкого алифатич. соединения (с содержанием < 7 атомов C), содержащего спиртовую гидроксильную группу (при соотношении воды и алифатич. соединения от 2 : 1 до 4 : 1), и $\geqslant 35\%$ (от общего содержания р-ра тиоцианата щел.-зем. металла, гуанидин тиоцианата NH_4SCN LiBr или LiJ, NaJ или $ZnCl_2$. П. Ч.

11190 П. Полимеризация α-ацилоксиакрилонитрилов в водных средах с использованием окислительно-восстановительного катализатора, и образующиеся полимеры. Хейгмейер (Polymerization of α-acyloxyacrylonitriles in aqueous systems using a redox catalyst and polymers obtained therefrom. Hagemeyer Hugh J. Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2652390, 15.09.53

Поли-α-ацилоксиакрилонитрилы образуются при полимеризации мономеров ф-лы $CH_2 = C(CN)OC({=}O)R$ в водн. дисперсии, в условиях исключающих гидролиз и в присутствии персульфата и водорастворимого, спо-

собного окисляться соединения серы. В ф-ле R — алкил вида C_nH_{2n+1}, где $n = 1—3$. Л. П.

11191 П. **Получение сополимеров. Даунинг, Друитт** (Copolymers, their production and products made therefrom. Downing J., Drewitt J. G. N.) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 712319, 21.07.54 [J. Text. Inst., 1955, 46, № 2. A65 (англ.)]

Сополимеры из N-метилмалеимида и акрилонитрила при соотношении 1 : 4 до 4 : 1 обладают высокой термостойкостью (не ниже 180°), нерастворимы в воде, ацетоне, этилацетате и хлорированных алифатич. углеводородах, но растворимы в нитрометане. П. Ч.

11192 П. **Способ формования полимеров и сополимеров акрилонитрила. Рейн, Цервек, Шультис** (Verfahren zum Verformen von Polymeren des Acrylnitrils und seinen Mischpolymerisaten. Rein Herbert, Zerweck Werner, Schultis Carl Theo) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ГФР 892380, 8.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 15, 3374 (нем.)]

Патентуется применение циклич. карбонатов многоатомных алифатич. спиртов или многоатомных фенолов (напр., карбоната гликоля, циклич. карбоната пирокатехина или гидробензоинкарбоната) в качестве р-рителей и пластификаторов в процессе формования полимеров и сополимеров акрилонитрила. Н. А.

11193 П. **Композиции, содержащие полиакриламид и простой эфир. Фридлендер, Барбер** (Compositions comprising a polymer of acrylamide and an ether. Friedlander Henry Z., Barber William A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2706186, 12.04.55

Композиция состоит из полимера, содержащего не менее 75 вес. % связанного акриламида, и диоксолана или морфолина. А. Ж.

11194 П. **Диметиленгликольамиды как растворители акрилонитрильных полимеров. Браун** (Dimethylene glycolamides as solvents for acrylonitrile polymers. Brown Robert Lowry) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2671067, 2.03.54

Композиция содержит акрилонитрил (⩾85%) и гликольамид, содержащий структуру $C_x\left[\begin{matrix}-CH_2\\-CH_2\end{matrix}\right>N-C(=O)-CH_2OH\Big]_y$, где x и y — целые числа, причем $y \geqslant 1$, а отношение $x:y \leqslant 1$ за исключением случая, когда N амида входит в состав цикла. В этом случае отношение $x:y \leqslant 2$. Все незамещ. валентности гликольамида, если они не насыщены связями С — С, насыщаются водородом, галоидом, кислородом, 2-валентной серой, гидроксильной группой или же меркапто-, циано-, тиоциано- или сульфоксигруппой. Общее кол-во заместителей из числа галоидов, кислорода, серы, окси- или меркаптогрупп не превышает y, а общее число циано-, тиоциано- и сульфоксигрупп не превышает $2y$. М. Л.

11195 П. **Полимеры акрилонитрила, растворенные в диметиловом эфире метилфосфиновой кислоты. Хэм** (Acrylonitrile polymers dissolved in dimethyl methanephosphonate. Ham George E.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2710847, 14.06.55

Композиция представляет собой однородную смесь 65—95 вес. % диметилового эфира метилфосфиновой к-ты и 5—35% полимера, содержащего не менее 70% связанного акрилонитрила и до 30% другого, сополимеризующегося с ним мономера. А. Ж.

11196 П. **Переработка полимеров и сополимеров акрилонитрила. Рейн** (Verformen von Polyacrylnitril und seinen Mischpolymerisaten. Rein Herbert) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.] Пат. ГФР 888764, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 14, 3116 (нем.)]

Метод переработки полимера или сополимера акрилонитрила на пленки, нити и другие изделия, характеризующийся тем, что в качестве р-рителей или пластификаторов применяются лактоны в чистом виде или в смеси с другими соединениями. З. Р.

11197 П. **Полимеризующиеся и полимерные композиции, содержащие N-винил-N-алкилгуанидин. Прайс** (Polymerizable and polymerized compositions comprising an N-vinyl-N-alkyl guanidine. Price John A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2671076, 2.03.54

Композиция содержит 1—75 вес. % N-винил-N-алкилгуанидина и 25—99 вес. % другого сополимеризующегося соединения, содержащего группу $CH_2 = C\langle$. М. Л.

11198 П. **Сополимеры бромопроизводных метана и сложных дипропениловых эфиров. Грегг** (Copolymers of bromomethanes and dipropenyl esters. Gregg Robert A.) [United States Rubber Co.]. Канад. пат. 500080, 16.02.54

Полный сложный эфир аллилового или 2-алкилаллилового спирта и двуосновной к-ты с этиленовой связью (напр., диаллилфумарат или диаллилмалеинат) полимеризуется при 25—100° в присутствии инициатора и бромопроизводного метана ф-лы $BrCX_3$ (5—250 вес. % от эфира), где X —H-Br или Cl, причем по крайней мере два X являются галоидами (напр., $CBrCl_3$). Получается растворимая, плавкая, ненасыщ. смола, содержащая галоид. Ю. В.

11199 П. **Способ производства твердых продуктов конденсации и полимеризации.** (Verfahren zur Herstellung von festen Polymerisations- und Kondensationsprodukten) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 895058, 24.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2718 (нем.)]

Продукты полимеризации и конденсации получают из одного или нескольких жидких или жидких и твердых, или же двух или более твердых в-в, осуществляя р-цию в шнекмашине с одним или двумя червяками, движущимися в одном направлении. Этот способ в особенности пригоден для произ-ва твердых продуктов, когда осуществление процесса в технич. масштабах встречает трудности при применении обычных вальцов или смесителей. Напр. 54 ч. жидкого бутадиена полимеризуют при 50—60° с 0,2 ч. Na в двухчервячной машине. В таком же аппарате можно конденсировать гваякол с хлоралем в трихлорметилгваяцилкарбинол или получать полиуретаны взаимодействием гексаметилендиизоцианата с бутандиолом. М. Л.

11200 П. **Ароматические смолы пространственного строения** (Cross-linked aromatic resins) [The Permutit Co. Ltd]. Австрал. пат. 162086, 7.04.55

Для получения смол, содержащих ароматич. ядра и обладающих сильно развитой пространственной структурой, в исходные смолы, пространственная структура которых развита недостаточно, вводят галоидметильные группы и полученную галоидметилированную смолу нагревают в присутствии или отсутствии катализатора Фриделя — Крафтса. Способ используется для получения ионообменных смол. А. Ж.

11201 П. **Способ отверждения эпоксидных смол. Шленкер, Штарк** (Verfahren zur Härtung von Äthoxylinharzen. Schlenker Felix, Starck Hans) [Chemische Werke Albert]. Пат. ГФР 910335, 29.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 1, 230 (нем.)]

Способ отверждения эпоксидных смол отличается тем, что в качестве отверждающих добавок используются алкоголяты многовалентных металлов, напр. $Al(OC_4H_9)_3$. Последние применяются в виде р-ров в эфирах β-кетокарбоновых к-т или в β-дикетонах, или в форме алкоксосолей, предпочтительно в виде р-ров. Вместо

алкоголятов металлов могут также использоваться обработанные воздухом при повышенной т-ре смолообразные продукты р-ции алкоголятов с соединениями, способными образовывать таутомерные формы. Напр., 200 ч. смолы из 4,4′-диоксидифенилпропана растворяется в 200 ч. этилгликоля и обрабатывается при перемешивании 40 ч. 50%-ного р-ра $Al(OC_4H_9)_3$ в этилгликоле. Получаемые продукты используются как лаки и клеи. А. Ж.

11202 П. Получение полиэфирных композиций, не содержащих воды, и формование изделий из них. Колдуэлл (Preparation of anhydrous linear polyester compositions and shaping thereof into useful products. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2706722, 19.04.55

Линейный полиэфир, полученный из многоосновной к-ты и многоатомного спирта, имеющий т-ру плавления $> 150°$ и содержащий $< 0{,}01\%$ воды, для обезвоживания смешивается в форме мелких гранул с жидкостью, плохо растворяющей воду, имеющей т. кип. 100—200° и инертной по отношению к полиэфиру при т-ре кипения. Введенная жидкость отгоняется из полученной смеси до полного удаления воды из полиэфира. А. Ж.

11203 П. Композиции, содержащие простые полициклические фенольные эфиры, и способ их получения. Раст, Канфилд (Products from polycyclic phenolic ethers and methods. Rust John B., Canfield William B.) [Montclair Research Corp.]. Пат. США 2708662, 17.05.55

Патентуется растворимая композиция, имеющая низкое кислотное число, которая представляет собой продукт р-ции при 200—300° жирных к-т высыхающих масел, не содержащих сопряженных двойных связей и простых полициклич. фенольных полиэфиров, содержащих 2—3 β-ненасыщенных алифатич. радикала, присоединенных непосредственно к атому О полициклич. соединения, и имеющих 3—4 атома С. Кроме указанных жирных к-т могут также использоваться: сложные эфиры этих к-т и многоатомных спиртов, природные нерастворимые в воде смолы, эфиры этих смол и многоатомных спиртов, алкидные смолы, модифицированные природными смолами и смеси перечисленных веществ. А. Ж.

11204 П. Способ получения фенолальдегидных смол. Блетнер (Verfahren zur Herstellung von Phenol-Aldehyd-Harzen. Blättner Hermann) [Ges. für Kohlentechnik m. b. H.]. Пат. ГФР 912017, 24.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9404 (нем.)]

Фенолальдегидные смолы для литья и прессования изделий получают конденсацией фенолов с альдегидами с добавлением жирных к-т, имеющих 6—11 или более 18 атомов С в молекуле, получаемых из отходов произ-ва при окислении синтетич. парафинов. В полученную новолачную смолу вводят в-ва, образующие в смоле CH_2-группы. Кроме этих в-в, можно вводить небольшие кол-ва многоосновных к-т или оксикарбоновых к-т. Напр.: конденсируют в течение 4—6 час. 1000 ч фенола, 1080 объемн. ч. CH_2O (33,5%-ного) и 100 ч. жирных к-т с 6—11 атомами С в молекуле. Продукт конденсации (500 ч.) обрабатывают 200 ч. конц. NH_3, после чего вода выпаривается. Остаток нагревают с 12 вес. ч. гексаметилентетрамина до 100°, до образования (на холоду) хрупкой стеклоподобной смолы. Ю. В.

11205 П. Полимерные винилфенолальдегидные смолы. Эванс, Уитни (Polymeric vinyl phenolaldehyde resins. Evans Edward Michael, Whitney John Edward Seager) [British Resin Products Ltd]. Пат. США 2668802, 9.02.54

Винилфенолальдегидные смолы образуются при конденсации альдегида (формальдегида или соединений, образующих формальдегид в условиях р-ции, ацетальдегида, масляного альдегида, фурфурола) и полимера, который состоит из орто-, мета- и паравинилфенольных звеньев и их низших ароматич. гомологов, имеющих не менее одного реакционноспособного атома Н в ядре. Н. А.

11206 П. Ацетонформальдегидная смола. Харви, Розамилия (Acetone formaldehyde resin. Harvey Mortimer T., Rosamilia Peter L.) [Harvel Research Corp.]. Пат. США 2683133, 6.07.54

Способ получения смолы состоит в том, что смесь 1 моля ацетона (I) и 3—5 молей формальдегида (II) реагирует в присутствии сильной щелочи в водн. среде. Вначале р-ция инициируется нагреванием смеси, но в дальнейшем протекает экзотермично при т-ре 71—99°, развивающейся за счет теплоты р-ции. Кол-во щелочи (в пересчете на эквивалентное кол-во NaOH) составляет 1—3% (от веса I и II) при молекулярном соотношении II к I, равному 3;1, 5—4% при соотношении II к I, равному 4, и 2—6% при соотношении II к I, равному 5. В результате р-ции образуется термореактивная смола в кол-ве 75 вес. % от I и II, растворимая в двойном объеме воды. А. Ж.

11207 П. Самоотверждающиеся пластические композиции и получаемые из них твердые, пористые изделия. Эдмундс (Self-hardening plastic compositions and solid porous bodies prepared therefrom. Edmunds Alvin M.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2670338, 23.02.54

Композиция, отверждающаяся при комнатной т-ре и образующая жесткое, пористое кислотостойкое изделие,состоит из массы прокаленных гранул нефтяного кокса, наружная поверхность которых смочена смесью жидкой термореактивной фенолформальдегидной смолы с катализатором для ее отверждения, состоящим по крайней мере из 40 вес.% бензолсульфонилхлорида и инертного, тонкоизмельченного наполнителя в кол-ве, достаточном, чтобы загустить жидкую фенолформальдегидную смолу и, таким образом, ограничить предел ее поглощения гранулами кокса. Смолу берут в кол-ве, достаточном для смачивания поверхности гранул, но недостаточном для полного заполнения промежутков между гранулами. М. Л.

11208 П. Катализаторы для отверждения искусственных смол и их использование в текстильной промышленности. Зульцер (Catalysts for the hardening of artificial resins and their use in the textile industry. Sulzer Georg) [Ciba Ltd]. Пат. США 2653921, 29.09.53

В процессе отверждения термореактивных аминопластов, при повышенных т-рах используются катализаторы, полученные при действии на борную к-ту водорастворимой соли сильной, чаще двуосновной, к-ты, имеющей константу диссоциации не менее $2{,}1 \cdot 10^{-4}$, и металлов I и II групп периодической системы с ат. в. не более 138. Водн. р-р образующейся соли металлов бесцветен. Б. К.

11209 П. Способ получения водорастворимых продуктов конденсации. Иост, Отен (Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen harzartigen Kondensationsproduktes. Yost Robert Stanley, Auten Robert Wilson) [Rohm und Haas Co.]. Пат. ГФР 897015, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6619 (нем.)]

Водорастворимые продукты конденсации получаются при нагревании при 70—150° 0,7—1,6 моля дигалоидалканов, содержащих $\leqslant 3$ атомов С и $\geqslant 2$ атомов С между атомами галоида, с 1 молем полиэтиленполиамина, имеющего мол. вес. $\geqslant 146$. Конденсация проводится до тех пор, пока 60—65%-ный р-р продуктов р-ции будет иметь вязкость 3,4—46,3 *пуаз* при 25°.

Полученный полимер обрабатывается затем мочевиной при 100—200° и формальдегидом. В качестве исходных продуктов используются тетраэтиленпентамин или триэтилентетрамин и дихлорэтан. Полимеры используются для повышения прочности бумаги во влажном состоянии. А. Ж.

11210 П. **Литьевые композиции.** Уэст (Molding compositions. West Herbert J.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499975, 16.02.54

Способ получения твердого продукта состоит в р-ции 246 ч. тетраметилолмеламина и 93 ч. анилина при атмосферном давлении и 80° до образования размягченной массы, последующем подъеме т-ры до 110° для полного перевода реагентов в р-р, понижении т-ры до 100° и выдержке в течение 30 мин., охлаждении до комнатной температуры. М. Л.

11211 П. **Способ получения полиамидов.** Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. Schlack Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4744, 20.10.54

Способ получения полиамидов из диаминов и дикарбоновых к-т, аминокарбоновых к-т или из других производных отличается тем, что поликонденсация проводится в присутствии не вступающих в р-цию лактамов, напр. N-алкилпирролидона, который образует с выделяющейся водой постоянно кипящую смесь. Напр., смесь 100 ч. ε-аминокапроновой к-ты и 100 ч. N-метил-α-пирролидона нагревают при 210° в течение 6 час., после чего повышают т-ру до 230° и отгоняют р-ритель вместе с непрореагировавшим ε-капролактамом при давл. 8—10 *мм* рт. ст. Полученный полиамид, содержащий ~ 2% непрореагировавшего лактама используют для переработки в изделия, а отгон применяют для повторных синтезов. Кол-во капролактама в дистиллате при повторном его использовании не возрастает, что свидетельствует о более полном протекании процесса при вторичном использовании растворителя. А. Ж.

11212 П. **Полиамиды пространственного строения, получаемые при реакции полиаминов с эфирами щавелевой кислоты.** Кофман (Cross-linked polyamides by reaction of polymeric amines with oxalic esters. Coffman Donald D.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2682524, 29.06.54

Полиамид пространственного строения образуется при взаимодействии диэфира щавелевой к-ты с полимерным поли-первичным амином, имеющим мол. вес >1000, в котором основная полимерная цепь построена только из атомов С и который имеет не менее трех первичных аминогрупп, непосредственно соединенных простой связью с атомами С основной цепи. Амин подобного строения образуется при р-ции восстановительного аминирования сополимера этилена и окиси углерода при действии NH_3 и H_2. А. Ж.

11213 П. **Способ непрерывного получения высокомолекулярных полиамидов.** Венгер (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochpolymeren Polyamiden. Wenger Friedrich) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 913824, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3284 (нем.)]

Способ непрерывного получения полиамидов из лактамов, содержащих 6-членные циклы, отличается тем, что смесь лактамов (напр., ε-капролактама) с небольшим кол-вом ароматич. оксикислоты (напр., салициловой к-ты) непрерывно пропускается без давления через нагретую зону р-ции. Получаемые продукты применяются для изготовления искусств. волокна, или щетины. А. Ж.

11214 П. **Способ обработки суперполиамидов.** Херман (Verfahren zur Behandlung von Superpolyamiden. Herrmann Otto) [Kalle und Co. A.-G.]. Пат. ГФР 883643, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 3, 664 (нем.)]

Для понижения растворимости изделий из суперполиамидов в органич. р-рителях изделия обрабатываются формальдегидом в присутствии к-т при pH < 3. Напр., пленка толщиной 0,04 *мм*, полученная из р-ра смешанного суперполиамида в водн. спирте (полиамид изготовлен из 60 ч. адипиновокислого гексаметилендиамина и 40 ч. капролактама), обрабатывается при 70° р-ром, содержащим 0,5% соляной к-ты и 15% формальдегида. После 1-часовой обработки пленка становится нерастворимой в спирте. М. А.

11215 П. **Способ получения линейных продуктов поликонденсации, содержащих амидные и уретановые группы.** Хопф, Уфер (Verfahren zur Herstellung linearpolymerer, amid- und urethangruppenhaltiger Kondensationsprodukte. Hopff Heinrich, Ufer Hanns) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ГФР 907599, 25.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 41, 9405 (нем.)]

Линейные продукты поликонденсации, содержащие амидные и уретановые группы, образуются при р-ции диаминов со смесями *бис*-галоидугольных эфиров гликолей и дигалоидангидридов двуосновных карбоновых к-т, сульфокислот или сульфокарбоновых к-т (предпочтительно при эквимолекулярном соотношении диамина к общему кол-ву дигалоидных соединений) в присутствии в-в, связывающих галоидоводород, и (желательно) инертных разбавителей и р-рителей. В качестве компонентов реакции применяются *бис*-дихлоругольный эфир 1,4-бутандиола, дихлорангидрид адипиновой к-ты, гексаметилендиамин и этилендиамин. Получаемые линейные полимеры используются в качестве смол для лаков и пластмасс. Л. П.

11216 П. **Способ получения полиуретанов.** Ортнер, Вагнер, Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen. Orthner Ludwig, Wagner Georg, Schlack Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ГФР 912863, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 1, 230 (нем.)]

Полиуретаны получают р-цией дихлоругольных эфиров диолов общей ф-лы $R(OH)_2$ (R — остаток двухатомного алифатич. углеводорода, содержащего цепь не меньше чем с 4 атомами С, могущую быть разъединенной гетероатомом или гетерогруппой) с диаминами в присутствии связывающих к-ту средств или избытка диамина. В примерах приведены диэфиры хлоругольной к-ты и бутандиола-1,4, гександиола-1,6 или 2-метилгександиола-1,6 в смеси с диэфиром гександиола-2,5; в качестве диаминов приведены: этилендиамин, триметилендиамин, β,β-диаминодиэтилсульфид и т. п. Получаемые продукты в зависимости от своего состава сильно отличаются по своим физ. и технич. свойствам. В. У.

11217 П. **Производство формуемых или клеевых полиэфирных композиций** (Production of mouldable or adhesive polyester compositions) [Farbenfabriken Bayer]. Англ. пат. 700617, 9.12.55 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 3, 113 (англ.)]

Полиэфирные композиции для прессматериалов или клеев получаются при смешении в отсутствие влаги третичного амина, не содержащего реакционноспособных атомов Н, с линейными полиэфирами, модифицированными алифатич. полиизоцианатами. Смесь отверждается при действии воды. Б. К.

11218 П. **Полиорганосилоксаны** (Polysiloxanes) [Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 716535, 716536, 6.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i 671 (англ.)]

Полиорганосилоксаны (I), имеющие элементарное звено ф-лы — $(CH_3)_2Si - (CH_2)_n - C(R) - (CH_2)_n - Si(CH_3)_2O$—образуются при обработке соединений ф-лы $[R'(CH_3)_2Si - (CH_2)_n]_2C(R)$ конц. H_2SO_4 с последую-

щим гидролизом образующихся сульфопроизводных водой. В ф-лах R означает = O или $<^{H}_{NH_2}$, R′ — CH_3 или C_6H_5 и *n* - целое число в пределах от 2 до 5. Напр., 2,2,8,8-тетраметил-2,8-дисилоксан-5-он прибавляется к конц. H_2SO_4. После прекращения выделения газа смесь выливается на лед и органич. продукты экстрагируются эфиром. Образующийся смолообразный I имеет элементарное звено ф-лы — $(CH_3)_2Si(CH_2)_2$ — C(=O) — $(CH_2)_2Si(CH_3)_2O$ —. Аналогично, 2,2,8,8-тетраметил-2, 8-дисила-5-аминононан перемешивается с конц. H_2SO_4 в течение 24 час., затем нагревается 30 мин. и обрабатывается, как указано выше. Образующийся I имеет элементарное звено ф-лы— $(CH_3)_2Si$-$(CH_2)_2CH(NH_2)(CH_2)_2Si(CH_3)_2O$ —. При нагревании I в вакууме при т-ре > 350° образуются циклич. димеры. Подобным же образом могут быть получены сополимеры, содержащие кето- и аминогруппы или сополимеры с обычными полиорганосилоксанами, как напр., соединение ф-лы $[(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2(CH_2)_2$—$-C(R)-CH_2]_2$. Получаемые I используются как добавки к обычным полиорганосилоксанам, или для синтеза пространственных полимеров путем «сшивания» цепей по кето- или аминогруппам. А. Ж.

11219 П. Полиорганосилоксановые смолы. Додт (Organosiloxane resins. Daudt W. H.) [Dow Corning, Ltd]. Англ. пат. 716293, 29.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i 671 (англ.)]

Для отверждения полиорганосилоксановых смол, содержащих 1—1,8 алкильных и (или) фенильных радикалов на 1 атом Si и 0,1—8% OH-групп,связанных с атомом Si, смолы нагревают при т-ре не менее 55° в присутствии не менее 0,001 вес% в-ва состава MR_4, где M — Pb или Sn, а R — алкил, фенил или алкоксигруппа. Напр., для отверждения полифенилметилсилоксановых смол может использоваться тетрафенилсвинец. А. Ж.

11220 П. Полимеры на основе силанов и полиорганосилоксанов, содержащих фениленовый радикал. Гордон, Кларк (Polymeric organopolysiloxanes containing phenylene and silane linked silicon atoms. Gordon Arthur F., Clark Harold A.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2696480, 7.12.54

При взаимодействии в жидкой фазе органосиланов ф-лы $R(CH_3)SiX_2$(R — CH_3 или C_6H_5, а X — Cl или Br с полиорганосилоксанами ф-лы $XC_6H_4(CH_3)_nSiO_{(3-n)/2}$, где $n = 0$ или 1, в присутствии щел. металла, образуется сополимер, в котором часть атомов Si связана с атомами O, а другая часть — с фениленовым радикалом. Б. К.

11221 П. Производство гетероцепных полимеров (Production of heteropolymeric resin compositions) [Philips Petroleum Co.]. Англ. пат 717722, 3.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 56 (англ.)]

Для смол, получаемых эмульсионной полимеризацией олефинов с двуокисью серы, в качестве пластификаторов применяются эфиры органич. к-т и другие органич. соединения, содержащие карбонильную группу. Пластификаторы добавляются в виде эмульсии к латексу и должны иметь мол. в. 135—1000 и т-ру кипения > 121°. А. Д.

11222 П. Композиции на основе гетероцепных полимеров (Heteropolymeric resin compositions) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 717440, 27.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 56 (англ.)]

Полисульфоновые смолы, получаемые взаимодействием двуокиси серы и ненасыщ. органич. в-в, пластифицируются в эмульсии введением 5—80 ч. триэтил-, трибутил-, трифенил- или три-*о*-крезилфосфата на 100 ч. смолы, в результате чего получаются стабильные латексы. А. Д.

11223 П. Взаимодействие полимеров, содержащих меркаптогруппы, с N-ацилполиимидами поликарбоновых кислот. Эванс, Род (Reaction of a mercapto polymer with an N-acyl polyimide of a polycarboxylic acid. Evans Robert D., Rhoad Milton J.) [The Goodyear Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2706726, 19.04.55

Способ повышения мол. веса линейных полимеров, содержащих концевые меркаптогруппы. отличается тем, что политиоэфиры обрабатывают полиимидом, в котором по крайней мере две имидогруппы связаны между собой остатком многоосновной к-ты и который не содержит других реакционноспособных групп. А. Ж.

11224 П. Смолы на основе линейных полиэфиров амидофосфорной кислоты. Кувер (Resinous, linear polymeric amidophosphonates. Coover Harry W., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2682521, 29.06.54

Патентуется полимер, элементарное звено которого имеет ф-лу — P(= O)(NR_2)OR′O —, где R — алкил, содержащий 1—4 атома C,фенил или циклогексил и R′— ароматич. 2-валентный радикал — фенилен, дифенилен или дифениленсульфон. А. Ж.

11225 П. Способ получения высокомолекулярных веществ. Мурке, Виземан (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer produkte. Murke Hans, Wiesemann Wolfgang) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ГФР 895525, 2.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 13, 2928 (нем.)]

Полимеры или сополимеры, содержащие кетогруппу, взаимодействуют с полифункциональными первичными аминами, в особенности с диаминами, в таких кол-вах, что на каждую кетогруппу приходится не больше одной аминогруппы. М. Л.

11226 П. Композиции из синтетических смол (Synthetic resin compositions) [Henkel and Cie Ges.].Англ. пат. 700118, 25.11.53 [Plastics, 1954, 19, № 200, 102 (англ.)]

Полихлорированные гидроароматические кетоны применяются для термореактивных композиций, практически неограниченно стабильных при высоких т-рах в присутствии жидкостей. Ю. В.

11227 П. Влагостойкие целлюлозные пленки (Moistureproof films. Cellulose film) [British Cellophane Ltd]. Австрал. пат. 154029, 26.11.53; 154159, 3.12.53

Пленку из регенерированной целлюлозы с односторонним влагостойким покрытием получают тесным контактом двух пленок из очищ. регенерированной целлюлозы в состоянии геля и обработкой их нейтр. (pH 6—7,5) водн. дисперсией гидрофильных колл. частиц продукта неполной конденсации мочевины (или тиомочевины), формальдегида и алифатич. спирта или мочевины (или тиомочевины) и формальдегида. Материал сушат в сложенном виде (но без перевода продукта неполной конденсации в нерастворимое состояние) после чего разделяют на две пленки. Ю. =В.

11228 П. Способ получения пластических масс, растворов, искусственной кожи или пленок из нитроцеллюлозы. Тиниус (Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, Lösungen, Kunstleder oder Filmen aus Nitrocellulose. Thinius Kurt). Пат. ГДР 155, 18.08.54

Отличие предлагаемого способа состоит в том, что в качестве пептизирующих в-в для нитроцеллюлозы любой степени нитрации используются смеси спиртов и сложных эфиров оксиметил-5,6,7,8-тетрагидронафталина и жирных к-т, содержащих в цепи 5—12 атомов C. Напр., сложный эфир оксиметил-5,6,7,8-тетрагидронафталина и смеси пеларгоновой и каприновой к-т (т. кип. смеси к-т 170 — 195°/0,3 *мм*) растворяется в смеси, содержащей (в %): 50 тетрагидронафталина,

25 изопропилового спирта, 10 бутилового спирта, 5 толуола и 10 спирта, с образованием 30%-ного р-ра. В приготовленной смеси растворяется коллоксилин, имеющий среднюю вязкость и растворимый в сложных эфирах. Полученный прозрачный р-р (конц-ия растворяющего эфира составляет 75% от коллоксилина), в котором содержится (в %) 28 нитроцеллюлозы, 21 р-рителя и 51 разбавителя, смешивается с железным суриком, растертым в смеси толуола и сп. (1 : 1), смесь разбавляется бутиловым спиртом и используется в качестве лака для нанесения кистью. М. А.

11229 П. **Окрашивание листовых материалов.** Аллан, Оксли (Colouration of sheet materials. Allan John, Oxley Horace F.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 505880, 14.09.54

Способ местного окрашивания листовых термопластичных материалов на основе пластифицированных эфиров целлюлозы (сложных эфиров целлюлозы и жирных к-т, содержащих в радикале 2—4 атома С) красителями, растворимыми в листовом материале, состоит в переносе красителя на требуемые участки листа без применения в-в, нерастворимых в данном материале, при одновременном (или последующем) нагревании до т-ры выше т-ры течения листового материала и наложении при этом давления с помощью полированных металлич. поверхностей. Рисунок может переноситься с металлич. полированной поверхности, куда он предварительно наносится с помощью лаковой эмали, совмещаемой с листовым материалом, или с ткани из ацетатцеллюлозы. На ткань предварительно наносится рисунок (может быть использован белый пигмент с коэфф. рефракции не менее 2), она укладывается на окрашиваемый лист и через полированную поверхность сообщается давление. После переноса при нагревании рисунка на лист ткань снимается. Л. П.

11230 П. **Способ получения формованных изделий** (Verfahren zur Herstellung von geformten Gebilden) [Hellefors Bruks Aktiebolag.]. Швейц. пат. 291516, 16.09.53 [Chimia, 1954, 8, № 4, 102 (франц.)]

Волокнистый измельченный материал, содержащий лигноцеллюлозу, перемешивают не менее, чем при 50° в щел. р-ре (при добавлении 0,7% NaOH), а затем переносят в формы. Е. К.

11231 П. **Пластифицированный поливинилхлорид.** Даццн, Дарби (Plasticized polyvinyl chloride polymers. Dazzi Joachim, Darby, Joseph R.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2683701, 13.07.54

Композиция содержит поливинилхлорид и пластификатор ф-лы $[R'OOCCH_2CH(COOR)]_nTCH_2COOY$, где T — органич. радикал, не содержащий OH-групп, имеющий одну или несколько несопряженных олефиновых связей и состоящий из 8—22 атомов С; Y — аралкил или арил, содержащий 6—9 атомов С, R и R′ — алкил или алкоксиалкил, имеющий 1 —8 атомов С, и n — целое число в пределах 1—4. А. Ж.

11232 П. **Обесцвечивание эфиров сульфокислот.** Крофорд (Decolorization of sulphonic acid esters. Crawford J. W. C.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 723330, 9.02.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 5, 200 (англ.)]

Смеси сложных эфиров, используемые в качестве пластификаторов для поливинилхлорида, получаются при обработке эфиров сульфированных нефтяных масел в-вами, присоединяющими диеновые производные, напр. малеиновым ангидридом. Продукты р-ции вместе с непрореагировавшим малеиновым ангидридом выделяются обработкой смеси щелочью. Композиции, содержащие подобные пластификаторы, отличаются лучшей цветостабильностью. А. Ж.

11233 П. **Способ окрашивания ароматических полиэфиров.** Зиггель (Process of dyeing aromatic polyesters. Siggel Erhard). Пат. США 2710849, 14 06.55

Способ окрашивания ароматич. полиэфиров отличается тем, что полиэтилентерефталат и растворимый в полимере индатреновый краситель растворяют в общем р-рителе с образованием гомог. р-ра, из которого затем осаждают равномерно окрашенный полимер. В качестве р-рителей используются дифенил, дифенилоксид, дифенилметан, нафталин, α-метилнафталин или декагидронафталин. А. Ж.

11234 П. **Способ стабилизации галоидсодержащих полимеров против действия тепла и света с помощью солей жирных кислот, содержащих эпоксигруппы.** Гринспан, Голл (Method of stabilizing halogen containing polymeric substances against heat and light with salts of epoxy fatty acids. Greenspan Frank P., Gall Ralph J.) [Buffalo Electro-Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2684353, 20.07.54

Для улучшения свето- и термостабильности хлорсодержащих винильных полимеров в последние вводятся соли поливалентных металлов и алифатич. к-т, имеющие прямую, разветвленную или замещ. цепь, и содержащих в цепи 11—22 атома С и эпоксидный цикл. А. Ж.

11235 П. **Стабилизирующее средство для хлорированного поливинилхлорида.** Шнейдер (Stabilisiermittel für nachchloriertes Polyvinylchloride. Schneider Heinrich) [I. G. Farbenindustrie A.-G.]. Пат. ГФР 886528, 13.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 11, 2510 (нем.)]

При изготовлении пленок, лент и волокон к р-ру поливинилхлорида добавляется дигидразид щавелевой кислоты. Н. А.

11236 П. **Алкидные смолы, модифицированные оловоорганическими соединениями, и композиции, содержащие их.** Уэйнберг (Organo tin modified alkyds and resinous compositions containing same. Weinberg E. L.) [Metal and Thermit Corp.]. Англ. пат. 718741, 17.11.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 2, 66—67 (англ.)]

Модифицированные алкидные смолы получаются взаимодействием многоосновной к-ты или ее ангидрида с многоатомным спиртом и диалкил- или диарилокисью олова и содержат 5—15 вес.% олова. Продукты рекомендуются как стабилизаторы для винильных смол, особенно для поливинилхлорида, и используются в колве 1—10 вес. ч. на 100 ч. смолы. А. Д.

11237 П. **Смеси поливинилацеталей с полиэтилакрилатом** (Mixtures of polyvinyl acetal resins with ethyl acrylate polymers) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 725405, 2.03.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 6, 254 (англ.)]

Композиция, имеющая высокую прочность на удар, содержит 5—20 вес. ч. полиэтилакрилата или его сополимеров (напр., сополимера с простым винил-2-хлорэтиловым эфиром) и соответственно 80—95 ч. поливинилацеталевых смол. Композиция используется для изготовления деталей машин, электротехнич. деталей и как конструкционный материал. А. Ж.

11238 П. **Способ получения высокопрочного и водостойкого прессматериала** (Verfahren zur Herstellung einer hochfesten und wasserbeständigen Preßmasse) [Chemische Werke Albert], Австр. пат. 176677, 10.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 11, 2513 (нем.)]

Для получения высокопрочного и водостойкого прессматериала пропитывают целлюлозную пульпу отверждающимися жидкими или растворенными продуктами конденсации альдегида и фенола, карбамида, тиокарбамида или (и) цианамида и его производных и перерабатывают в прессматериал. 600 ч. новолачной смолы и 60 ч. гексаметилентетрамина растворяют в

400 ч. спирта, смешивают с 600 ч. целлюлозной пульпы в течение 30 мин. при 60°, высушивают и прессуют. Н. А.

11239 П. Уплотняющий материал для емкостей и способ его получения. Айхеле, Маскух (Sealing closures for containers and method of producing same. Aichele E. O., Mascuch J. J.). Англ. пат. 726145, 16.03.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 6, 250 (англ.)]

Уплотняющий материал получается при нагревании композиции из смеси эквивалентных частей дициклогексилового эфира фталевой к-ты и поливинилхлорида при 182—196° с последующим прессованием композиции в холодной прессформе. Для получения композиции пластификатор нагревают до 71°, вводят поливинилхлорид, смесь охлаждают и измельчают в порошок. А. Ж.

11240 П. Композиция, применяемая для уменьшения трения. Флиг (Nouveau produit et application dudit à la réalisation d'organes de frottement. Flieg J. B.). Франц. пат. 1038481, 29.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 33, 7525 (нем.)]

Композиция для подшипников, уплотнительных колец, масляного уплотнения вращающихся валов и других целей состоит из винильных смол, смазывающих материалов (графита, талька) и порошков Cu, Al, Sb, служащих для отвода тепла, выделяемого при трении. Б. Э.

11241 П. Антифрикционные материалы или изделия. Аддингли (Anti-friction materials or products. Addingley C. G.) [British Belting and Asbestos, Ltd]. Англ. пат. 698611, 21.10.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 2, 60 (англ.)]

Антифрикционный водо- и химстойкий материал состоит из полиэтилена и найлонового, асбестового или хлопчатобумажного волокна (или их смесей), сцементированных термореактивной смолой. Б. К.

11242 П. Способ и средства для формования листов пластика, полученных выдавливанием. Лайон (Method of and means for forming extruded plastic sheet. Lyon George A.). Канад. пат. 498948, 5.01.54

Метод формования листового пластич. материала состоит в том, что жидкий пластич. материал выдавливается вниз через сопло, имеющее выходное отверстие внутрь направленного вниз открытого желоба, образованного парой сближающихся между собой и направленных вниз, синхронно движущихся формующих поверхностей. Для исключения воздействия атмосферы на выдавливаемый из сопла пластич. материал пространство между соплом и местом сближения формующих лент и пространство между соплом и расположенными по соседству частями лент полностью заполняется этим пластич. материалом, так что выход из сопла все время погружен в материал, который поддерживается в расплавленном состоянии. Патентуется также аппаратура для описанного способа. С. Ш.

11243 П. Тиснение листов из пластмасс. Фридман, Джейкоб (Processes of embossing plastic sheets. Freedman E., Jacob E. J.). Англ. пат. 697849, 30.09.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 1, 25 (англ.)]

Неглянцевитую тисненую поверхность на пластине из термопластичного материала получают, проложив между поверхностью пластины и штампом тонкий слой из неметаллич. материала. Во время тиснения неметаллич. слой механически раздробляется и его можно счистить или смыть. М. Л.

11244 П. Способ изготовления пустотелых изделий без шва. Опавский (Verfahren zur Herstellung von nahtlosen Hohlgebilden. Opavsky Walter). Пат. ГФР 885310, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 13, 2933 (нем.)]

Для изготовления пустотелых изделий без шва из целлюлозы, ее производных, каучука, термопластичных искусств. смол и белковых в-в, поверхности изделий обрабатываются жидкостями (напр.) CH_2Cl_2 и метанол или ацетон, ацетон и метанол, ацетон и толуол, бензин и бензол, метанол и глицерин), которые способны при комнатной или слегка повышенной т-ре при набухании диффундировать внутрь изделий, причем остается прочный слой, окруженный со всех сторон продиффундировавшим метанолом, гарантирующий прочную связь всего изделия; изделия подвергаются быстрой температурной обработке, способствующей быстрому испарению жидкостей и упрочнению наружного слоя и разбуханию тонкого слоя, причем вследствие образования паров внутри полости изделия и расширения происходит образование изделия без шва. Н. А.

11245 П. Получение пенопластов. Франк (Preparation of plastics in cellular form. Frank Robert L.) [Ringwood Chemical Corp.]. Пат. США 2708661, 17.05.55

Для получения пенопластов поливинилхлорид смешивают с N-алкил-N-нитрозодиацетонамином (или с N-нитрозотриацетонамином) и в-вом кислого характера, в кол-ве, достаточном для ускорения энергичного разложения нитрозоаминокетонов. Полученная композиция вспенивается при нагревании. А. Ж.

11246 П. Пенопласты из полимерных эфиров α-хлоракриловой кислоты. Анспон. Пшорр (α-Chloroacrylic acid ester polymer foam. Anspon Harry D., Pschorr Frank E.) [General Aniline and Film Corp.). Пат США 2684341, 20.07.54

Способ получения пенопластов состоит в нагревании твердого полимера эфира α-хлоракриловой к-ты и органич. оксипроизводного, содержащего 1—6 атомов С. Нагревание проводится при т-ре разложения (135—225°), причем выделяющиеся пузырьки газа вспенивают материал. Пенистая структура фиксируется при охлаждении материала ниже указанных пределов т-ры. Охлаждение производится прежде, чем пузырьки газа успеют агломерироваться внутри материала или улетучиться из него. А. Ж.

11247 П. Получение губчатых матерaлов. Хаммон (Method of making a sponge material and the products resulting therefrom. Hammon Henry George) [Christopher L. Wilson]. Пат. США 2668153, 2.02.54

Губчатый матeриал получается при р-ции поливинилового спирта и формальдегида, причем с формальдегидом реагирует 35—80% OH-групп спирта. Материал содержит отдельные участки малого объема, где % прореагировавших OH-групп выше, чем в остальной части. Эти участки образуются при р-ции поливинилового спирта и гранулированного параформальдегида, частицы которого имеют максим. размер ~ 20 меш, и в котором не содержится частиц размером грубее 8 меш. Ю. В.

11248 П. Способ изготовления губчатого материала и изделий на его основе. Вильсон (Method of making sponge material and resulting product. Wilson C. L.). Англ. пат. 710531, 16.06.54 [India-Rubber J., 1954, 127, № 6, 27 (англ.)]

Для получения губчатого материала пузырьки газа диспергируют в р-ре поливинилового спирта, обрабатывают р-р формальдегидом в присутствии кислого катализатора и вводят в р-р тонкоизмельченный поливинилформаль до окончания реакции. Б. К.

11249 П. Способ получения искусственных смол, обладающих способностью связывать органические комплексы. Кантебен (Sätt att framställa syntetiska hartser, som äro lämpliga att binda orga-

niska atomkomplex. Kantebeen L. J.). [N. V. Centrale Suiker Maatschappij]. Швед. пат. 142215, 22.09.53

См. РЖХим, 1955, 36106

11250 П. Анионообменные смолы и их получение. Кресман (Anion exchange materials and preparation thereof. Kressman Theodore Roger Ernest) [The Permutit Co.]. Пат. США 2681892, 22.06.54

Анионообменные смолы получаются при взаимодействии альдегида в щел. среде с незамещ. кетонами или нитроалканами, содержащими не менее двух подвижных атомов H и способными образовывать с формальдегидом метилольные производные. Полученные продукты р-ции обрабатываются затем производными гуанидина, напр. гуанидином, дигуанидином, гуанилмочевиной, или их солями с образованием нерастворимой смолы. А. Ж.

11251 П. Способ повышения устойчивости ионообменных смол, содержащих щелочи. Лаут (Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von alkalisch kondensierten Kationenaustauschenden Kunstharzen. Lauth Hellmuth) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4574, 25.10.54

Способ повышения устойчивости ионообменных смол фенолформальдегидного типа к пептизирующему действию некоторых агентов (особенно аммиака) отличается тем, что смолы обрабатывают к-тами перед высушиванием для удаления примеси щелочей. Напр., смола, полученная при конденсации в щел. среде 10 молей Na-соли 2,5-диоксибензол-1-карбоновой к-ты с 17 молями формальдегида (30%-ный р-р), измельчается, обрабатывается в течение 2 час. 3 *л* 1%-ного р-ра HCl, промывается и высушивается. Обработанная таким образом смола (50 *г*) при нагревании с 200 *мл* 3%-ного р-ра NH_3 в течение 20 час. при 60° образует слегка желтоватый фильтрат, в то время как контрольный образец имеет интенсивную желтокоричневую окраску. А. Ж.

11252 П. Метод образования сложной соединительной конструкции. Паттерсон (Method of forming composite joint construction. Patterson Wallace M.) [Kellett Aircraft Corp.]. Пат. США 2638429, 12.05.53

Для соединения пары элементов фанера пропитывается фенольной смолой, нагревается, спрессовывается в нагретом состоянии, охлаждается и в спрессованном метастабильном состоянии покрывается клеевым составом, вкладывается между элементами, которые должны быть соединены, и собранная деталь сжимается при помощи ограничивающего зажима без применения внешнего давления. Сборная деталь нагревается для осуществления соединения между элементами. М. Ш.

11253 П. Клеи (Adhesives) [Dow Corning Corp.]. Австрал. пат. 162085, 7.04.55. Доп. к пат. 159211

Патентуется клеющая композиция для произ-ва липких лент, которая состоит из трех компонентов. Первый компонент (5—70 вес. %) представляет собой растворимый в бзл. сополимер, содержащий элементарные звенья ф-л $SiO_2—R_3SiO_{0,5}$ и R_2SiO. Суммарное кол-во звеньев $R_3SiO_{0,5}$ и R_2SiO составляет 0,6—0,9 единиц на 1 звено SiO_2, а кол-во звеньев R_2SiO составляет 0—0,2 единицы на 1 звено SiO_2. В ф-лах R — алкил, содержащий менее 4 атомов С и или) фенил, причем кол-во алкильных групп составляет не менее 90% общего кол-ва органич. радикалов. Второй компонент (соответственно 30—95%) представляет собой растворимый в бзл. сополимер общей ф-лы $R_2'SiO$, где R′ — метил и (или) фенил, причем не менее 90% общего числа радикалов составляют метильные группы. Третий компонент, вводимый в композицию до 10% (от веса первых двух компонентов), представляет собой соединение ф-лы $Ti(OR'')_4$ или растворимый в органич. р-рителях продукт частичного гидролиза этого в-ва. В ф-ле R″ — алифатич. углеводородный радикал, имеющий или не имеющий гидроксильных групп и содержащий менее 20 атомов С. См. РЖХим, 1955, 53700. А. Ж.

11254 П. Клеевые и обмазочные материалы. Эккерт (Adhesive and grouting material. Eckert Lewis W.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2684342, 20.07.54

Патентуются клеевые и обмазочные материалы на основе минер. наполнителя (6 вес. ч.) и связующего (1 вес. ч.). Связующее — водн. эмульсия р-ра кумароно-инденовой смолы в органич. р-рителе, с добавками олеиновой к-ты и летучей щелочи. Содержание воды в готовом к употреблению продукте ~ 12 вес. %. Смола должна иметь т-ру плавления не ниже 65,5°. К. Б.

11255 П. Состав, содержащий поливинилацетальную фенолальдегидную смолы и бутадиеновый каучук. Вильямс (Composition of matter comprising polyvinyl acetal resin, butadiene rubber, and phenolaldehyde resin. Williams George M.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2684350, 20.07.54

Состав, который может применяться в качестве клея, связующего, покрывного материала и т. д., содержит поливинилацетальную смолу (I), бутадиеновый каучук (II) и фенольальдегидную смолу (III). Содержание III в составе 95—70% от I, 5—30% от II и 3—200% от общего кол-ва I и II. II представляет собой полибутадиен и сополимеры бутадиена с моноолефинами с содержанием не менее 25 связанного бутадиена. К. Б.

11256 П. Масса для изоляции электрических проводов (Masse für die Isolierung bzw. Ummantelung elektrischer Leitungen) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ГФР 887964, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6559 (нем.)]

Изоляционная масса для электрич. проводов содержит 30% полиакрилатов или их гомологов, наполнители и пластифицирующие добавки. Примерный состав массы (в ч.): 500 полиэтилакрилата, 200 силиката магния, 5 серы, 15 β-нафтола, 280 талька; или 318 полиэтилакрилата, 195 угля, 2 серы, 18 β-нафтола и 467 талька. Б. К.

11257 П. Антикоррозионная защита оболочки кабелей из легких сплавов. Новак (Korrosionsschutz für Leichtmetallkabelmäntel. Nowak Paul [Allgemeine Elektricitäts Ges.]. Пат. ГФР 888123, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6559 (нем.)]

В качестве антикоррозионной защиты кабельной оболочки используется двухслойное покрытие из невулканизуемых синтетич. высокополимерных органич. в-в, образующихся при полимеризации соединений, содержащих винильные группы. Первый слой наносится лакировкой, второй — шприцеванием. Для лакировки используется, напр. р-р сополимера этилакрилата и 100 ч. акрилонитрила в смеси (в ч.) 125 диоксана, 150 хлорбензола, 150 циклогексана, 50 дихлордиэтилового эфира и 25 диацетата этиленгликоля или же р-р (в % от всей смеси): 15 поливинилацеталя, получаемого конденсацией альдегида с омыленным сложным поливиниловым эфиром, в смеси 10 бутилового спирта, 15 фурфурола и 60 трихлорбензола. Композиция для второго слоя содержит (в вес. ч.): 240 полибутилакрилата, 80 полиэтилакрилата, 13,5 β-нафтола, 3,5 серы, 3,25 монтан-воска, 410 талька, 250 газовой сажи. Аналогичные композиции имеют состав (в %): 60 поливинилхлорида, 20 трикрезилфосфата и 20 дибутилфталата; 80 поливинилацетата, 20 дибутил-

фталата, 85 полиизобутилена, 12 полистирола, 3 монтан-воска. Б. К.

11258 П. Способ, облегчающий распрессовку изделий. Флётген (Verfahren zur Erhöhung der Steigfahigkeit von Preßmassen. Flötgen Rudolf) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ГФР 893714, 19.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 40, 9169 (нем.)]

Для облегчения распрессовки прессформа или ее части подвергаются механич. вибрации при частоте 30—300 колебаний в 1 сек. Б. К.

См. также: 9997, 9998, 10000, 10003, 10007—10010, 10019, 10020, 10022—10024, 10123, 10153, 11128—11130, 11132, 11135, 11729

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

11259. Очистка смол для лаков. Марживаль (Le raffinage des résines à vernis. Margival F.), Peintures, pigments, vernis, 1953, 29, № 12, 997—999 (франц.)

Краткий обзор способов очистки (в р-рах) и облагораживания натуральных смол (даммара и манилла). Т. Ф.

11260. Новые синтетические смолы и их производные.— (New synthetic resins and derivatives.—), Paint Technol., 1954, 18, № 204, 33, 35, 36 (англ.)

Стирол и другие виниловые соединения, имеющие ненасыщ. связи в конъюгированном расположении с винильной группой, можно сополимеризовать с некоторыми полиэфирами, модифицированными маслами для получения растворимых смол. Последние можно применить для получения эмалей, печатных красок и других покровных композиций. Приведены примеры получения таких продуктов из соевого масла. Другая группа виниловых сополимеров получается из акрилонитрила и замещенных арилоамидов и представляет интерес вследствие своей хорошей окрашиваемости. Такие продукты пригодны как для получения покрытий, так и волокон. Приведены примеры эмульсионной сополимеризации. Применение 2,5- ди-*трет*-бутилпарабензохинона для замедления р-ции дает возможность производить сополимеризацию стирола с малеиновым ангидридом таким образом, чтобы получить продукты желаемого мол. веса и растворимости, которые применимы для получения защитных покрытий по металлу, дереву и др. И. Р.

11261. Синтетические лаковые смолы; их синтез, структура и свойства. Кова (Sintesi, struttura e proprietà. Cova Paolo), Ind. vernice, 1954, 8, № 5, 125—136 (итал.; резюме франц., нем.)

Описаны применяемые в лаках и красках синтетич. смолы: фенольные модифицированные и немодифицированные, малеиновые, алкидные, мочевинные и другие смолы поликонденсационного типа, а также алкидно-стирольные смолы и поливинилацетатные эмульсии. Отмечена зависимость свойств высокомолекулярных соединений от хим. состава и строения молекулы исходных материалов. И. З.

11262. Алкидные смолы. Пракаш, Гупта, Атхавале (Alkyd resins. Prakash Om, Gupta Ami Chandra, Athawale V. D.), Paint Technol., 1954, 18, № 205, 55—57 (англ.)

Общие сведения о химизме синтеза алкидных смол, технологич. режимах и рецептурах получения смол, модифицированных жирными к-тами льняного и касторового масел. К. Б.

11263. Лаковая циклогексанонформальдегидная смола. Рубин, Фейгин (Cykloheksanonowo-formaldehydowa żywica lakiernicza. Rubin S., Fejgin J.), Przem. chem., 1954, 10, № 7, 365—368 (польск.)

Польским ин-том пластмасс разработана высококачественная лаковая циклогексанонформальдегидная смола CF = 53 (I), получаемая путем конденсации циклогексанона (II) с формальдегидом (III) в молярном соотношении II к III 1 : 1,75, в присутствии 6,5% от II — 30%-ного NaOH. Выход I 116—122% от II, т. размягч. 89—90°, цвет по иодной шкале 7; I хорошо растворима на холоду в метаноле, спирте, бутаноле, бутилацетате, а при нагревании — в ксилоле, тунговом масле и лаковом бензине. На основе I разработано 2 типа лаков — А (горячей сушки) и воздушной сушки (В). В состав лака А входят 1 ч. I, 1,5 ч. тунгового или льняного масла 0,8 ч. р-рителя (смесь II, лакового бензина, бензола и бутанола); пленка лака А отверждается в течение 30—35 мин. при т-ре 170—185°, она обладает отличным блеском, эластичностью, хорошей адгезией к металлу и высокой хим. стойкостью (выдерживает 2-часовое кипячение в 5%-ной CH_3COOH и 3%-ным NaCl). Лак В на низкокипящих р-рителях (метанол, спирт, ацетон и др.) образует блестящую светостойкую пленку и может быть применен в качестве политуры по дереву. Добавка 8—10% I к резольной фенолформальдегидной смоле (IV) холодного отверждения дает пленку с высокой водостойкостью, твердостью и эластичностью, по своим свойствам превосходящую пленку из IV, модифицированную алкидной смолой. Л. П.

11264. Силиконы в лакокрасочной промышленности. Стеблтон, Хедлунд (Silicones in the paint industry. Stebleton L. F., Hedlund R. C.), Paint Ind. Mag., 1954, 69, № 10, 14—16 (англ.)

Краткие сведения об известных свойствах разных сортов силиконовых смол и пигментированных составов. Б. Ш.

11265. Винилацетатные сополимеры и внешне пластифицированный поливинилацетат в водных красках. Томпкинс (Vinyl acetate copolymers and externally plasticized polyvinyl acetate in water-based paints. Tompkins Norman G.), Amer. Paint J., 1954, 39, № 15, 60, 62, 64 (англ.)

11266. Классификация пигментов по Оствальду в соответствии с трехцветной теорией Юнга — Гельмгольца. Хёнль (Die Ostwaldsche Systematik der Pigmentfarben in ihrem Verhältnis zur Young—Helmholtzschen Dreikomponenten - Theorie. Hönl Helmut), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 21, 487—494 (нем.)

11267. Получение погодоустойчивых долгосохраняющихся красок из алюминиевой бронзы со спирторастворимыми связующими. Крюгер (Aluminium paints. The preparation of weatherproof and storable aluminium paints in alcohol-soluble media. Kruger A.), Paint. Oil and Colour J., 1953, 124, № 2860, 322 (англ.)

См. РЖХим, 1953, 9797.

11268. Современные малярные краски. Плейзир (Moderne Malerfarben. Pleysier J. A.), Mitt. Chem. Forschungs inst. Wirtsch. Österr., 1954, 8, № 6, 146—148 (нем.)

Краткий исторический обзор и общие сведения о современных малярных красках. Б. Ш.

11269. Огнестойкие вспучивающиеся покрытия на основе синтетических латексов. Каммингс (Synthetic latex scrub-resistant intumescent coatings. Cummings I. J.), Industr. and Engng Chem., 1954, 45, № 9, 1985—1991 (англ.)

Исследованы огнестойкость и сопротивление истиранию при увлажнении (и при хранении в условиях повышенной влажности) огнестойких вспучивающихся покрытий для стенного картона. В состав покрытий вхо-

дят неорганич. огнезащитные соли (одно- и двузамещенный фосфорнокислый аммоний, двузамещенный фосфорнокислый кальций и др.), органич. азотсодержащие соединения (мочевина, дициандиамид, глицин и др.), несмолообразные углеродсодержащие соединения (крахмал, глюкоза, пентаэритрит и др.) и в качестве связующего — синтетич. латекс. Наиболее пригодным оказался состав на основе винилхлорид винилиденхлорида, содержащий однозамещенный фосфорнокислый аммоний, дициандиамид и пентаэритрит. Для повышения сопротивления этих покрытий истиранию необходима тщательная сушка и кратковременный прогрев до 150°. Описаны приготовление покрытий и методика испытаний. Приведены данные по подбору состава (тройные диаграммы) и по зависимости сопротивления истиранию от условий сушки покрытия, содержания связующего, влияния повышенной влажности. Н. С.

11270. **Переработка высыхающих масел. Террилл** (Improved drying oils. Terrill R. L.), Paint Ind. Mag., 1953, **68**, № 12, 15—24 (англ.)

Обзор методов облагораживания высыхающих масел. См. РЖХим, 1955, 33276. К. Б.

11271. **К вопросу о технике применения лакокрасочных материалов. Коломбо** (Concetti tecnici riquardanti l'applicazione e l'impiege delle pitture e vernici. Colombo Luciano), Chimica e industria, 1954, **36**, № 5, 376—380 (итал.; резюме франц., англ., нем.)

Излагаются основные вопросы техники применения лаков и красок для различных изделий. И. З.

11272. **Об окраске распылением с подогревом. Аллас** (Sulla spruzzatura a caldo delle vernici. Allas Anatol), Pitture e vernici, 1954, **10**, Suppl. al № 3, 17—20 (итал.)

Изложены особенности технологич. процесса окраски различных поверхностей методом распыления с подогревом и отмечены следующие его преимущества по сравнению с обычным распылением: экономия р-рителей и разбавителей; отсутствие опасности побеления пленки (при работе с нитролаками); экономия рабочей силы и материалов; меньший коэфф. термич. расширения пленки; стабильность пленки; меньшие потери в процессе распыления; в связи с меньшей вязкостью—меньшая склонность лакокрасочного состава к седиментации; в связи с более высокой т-рой лака во время распыления — меньший срок сушки пленки; равномерная плотность пленки. И. З.

11273. **Окраска и лакировка древесины. Жилль** (Peinture et vernissage du bois. Gilles M. F.), Bois et scieries, 1953, **59**, № 16, 464—467 и № 20, 581, 583 (франц.)

11274. **Окраска двигателей. Берт** (Painting McCulloch engines. Burt Fred M.), Industr. Finish., 1953, **29**, № 12, 22—24, 26, 28—29 (англ.)

Кратко описаны технология и оборудование, применяемые при окраске синтетич. эмалями бензиновых двигателей для цепных пил, насосов, самолетов и т. д. М. Г.

11275. **Окраска ящиков для телевизоров. Льотта-Вандоне** (Verniciatura dei mobili per televisori. Liotta-Vandone Germana), Pitture e vernici, 1954, **10**, № 7, 447—449 (итал.)

Кратко описаны две схемы технологич. процессов нанесения защитных покрытий на поверхности ящиков для телевизоров в условиях крупносерийного выпуска. И. З.

11276. **Лаки для изделий из жести. Вейзе** (Lacke für die blechverarbeitende Industrie. Weise H.), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 21, 294, 77 (нем.)

Рассматриваются требования к лакам, применяемым для покрытия различных изделий из жести, способы нанесения лаков и их сушки. Л. Ф.

11277. **Лакировка распылением и полировка мебели и деревянных изделий бесцветным нитроцеллюлозным лаком. Вондрак** (Шприцоване и полироване на мебели и дървени изделия посредством безцветни нитроцелулозни лакове. Вондрак Алекс), Лека промишленост, 1954, № 8, 28—29 (болг.)

11278. **Применение инфракрасных лучей в процессе печатания. Нортфилд** (Infra-red in printing and paper converting. Northfield L. G.), Paper and Print, 1955, Spring, 54—55, 57—59 (англ.)

Нагревание при помощи ИК-лучей вполне подходит для сушки типографских оттисков, особенно лаковых и на основе смол, непосредственно в процессе печатания. Приведены кривые нагрева металлич. листов излучением и обычными способами. При ИК-облучении листы нагреваются до 170° за 3,5 мин. (при конвекционной сушке — за 36 мин.). Для ИК-нагрева применяют стандартный рефлектор с лампой накаливания или нагревательный спиральный элемент с мощностью 2000—3000 *вт*, дающий 50—230°. Б. Ш.

11279. **Содержание электролитов в пигментах и его влияние на набухаемость лакокрасочных пленок. Мейер, Шульц** (Elektrolytgehalt der Pigmente und dessen Einfluß auf die Quellung von Anstrichfilmen. Meier K., Schulz G.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 5, 220—225 (нем.)

Исследовалось влияние присутствия водорастворимых электролитов в пигментах на набухаемость лакокрасочных пленок. Содержание электролитов определялось приближенно по электропроводности водн. вытяжки. Содержание электролитов (исследован 41 пигмент) является наименьшим у свинцового сурика и глета и у TiO_2, наибольшим — у пигментов с гипсом в качестве субстрата. Изучалось набухание в воде пленок из поливинилацетата с различными пигментами (обычными и промытыми водой) и контрольных пленок без пигментов. Результаты опытов изображены графически и показывают, что в большинстве случаев снижение содержания электролитов в пигментах значительно уменьшает набухаемость лакокрасочных пленок в воде. Пигменты, способные реагировать с водой, при очистке промыванием водой снижают содержание электролитов лишь до определенного предела, после чего кол-во электролитов увеличивается и набухаемость пленок повышается (свинцовые и цинковые белила, бланфикс). Некоторые пигменты снижают набухаемость пленок в воде; это снижение, выражаемое в процентах, названо авторами сопротивлением пигмента набуханию (СП), при определенном содержании пигмента в пленке. Так, после 12 дней набухания для системы поливинилацетат + 25% TiO_2 СП равно 40%, для системы поливинилацетат + 25% $BaCrO_4$ СП равно 50%. Наличие электролита в воде снижает набухаемость пленок (Meier K., Farbe und Lack, 1951, **57**, 186). Процесс набухания определяется разностью упругости паров воды в пленке и у жидкой фазы и приводит к кинетич. равновесию. И. Ш.

11280. **Изучение высыхающих масел УФ-спектрофотометрией. Пушон, Массони** (La pratique de l'examen des huiles siccatives par spectrophotométrie ultra-violette. Pouchon G.-F., Massoni R.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 5, 385—392 (франц.)

Приводится обзор существующих методов определения жирных к-т в маслах и дается подробное описание прибора и техники проведения спектрофотометрич. анализа льняного масла. Приводятся данные анализа. Т. Ф.

11281. Новейшие достижения в области измерения диэлектрической постоянной в лаборатории лаков и синтетических веществ. Э м е (Neuere Ergebnisse der DK-Messung im Lack- und Kunststoff-Laboratorium. O e h m e F.), Farbe und Lack, 1953, **59**, № 12, 475—480 (нем.)

Измерения диэлектрич. постоянной ε путем определения емкости конденсатора используются для различных целей, в частности, с помощью особого трехпластинчатого конденсатора с малым рассеиванием емкости можно определить влияние т-ры на процессы вулканизации и желатинирования, а посредством конденсатора, состоящего из одного жесткого электрода и другого полого (заполненного ртутью или р-ром Na_2SO_4), исследовать высыхание масляных пленок. По известному ε можно определить толщину пленки. Измерение ε порошков (пигментов, наполнителей) производится погружением их в жидкость, заполняющую ячейку конденсатора, или измерением емкости конденсатора, заполненного порошком. В последнем случае определяемое кажущееся значение ε будет тем ближе к истинному, чем плотнее утрамбован порошок в измерительной ячейке. Несмотря на то, что для мелкодиспергированных эмульсионных полимеров и пресскомпозиций расхождение между кажущимся и истинным значениями ε велико, метод позволяет установить влажность порошка. Приведены результаты работ по определению влажности и степени полимеризации порошкообразных полимеров путем измерения ε. М. Г.

11282. Отбор и проверка качества лака. Л и о т т а - В а н д о н е (Come si sceglie e si controlla una vernice. L i o t t a V a n d o n e G e r m a n a), Riv. mecc., 1954, **5**, № 99, 27—32 (итал.)

Кратко описаны методы определения вязкости, кроющей способности, времени высыхания «от пыли» и полного уд. веса лаков, а также эластичности, твердости, цвета, светостойкости, блеска и стойкости к атмосферным влияниям лаковых пленок. И. З.

11283. Некоторые исследования накрасок (Голландия). Т а л е н (Quelques recherches à propos des peintures, aus Pays-Bas. T a l e n H. W.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 4, 294—304 (франц.)

Проведены сравнительные испытания накрасок на основе высыхающих масел, глифталевых и модифицированных фенольных смол по дереву и стали в эксплуатационных условиях внутри и снаружи здания, а также под открытым небом на щитах, обращенных на юг под углом 45°. При испытании на щитах результаты получаются аналогичные эксплуатационным, но приблизительно в три раза быстрее. Испытания на атмосферостойкость сочетались с определением у свободных пленок прочности на разрыв и удлинения на динамометре Hoekstra. По виду кривых «прочность на разрыв — удлинение» можно в известной мере судить о долговечности покрытий и склонности их к растрескиванию в наружных покрасках. М. Г.

11284. Об адгезии покрытий к алюминию. 1. Б р о к м а н (Über die Haftfestigkeit von Anstrichen auf Aluminium. 1. Mitteilung. B r o o c k m a n n K.), Farbe und Lack, 1954, **60**, № 10, 445—448 (нем.)

Обзор работ по исследованию причин различной прочности адгезии (сцепления) связующего к Al-поверхности. Адгезии покрытия с окрашиваемой поверхностью способствуют не только адгезионные силы, но и хим. р-ция, протекающая между связующим и Al-поверхностью. Библ. 23 назв. Б. Ш.

11285. Методы исследования действия пигментов в лакокрасочных составах. Б и г и, М а н т о в а н и (Metodi di testing dell'azione dei pigmenti nelle vernici. B i g h i C., M a n t o v a n i G.), Metallurgia ital., 1954, **46**, Suppl. al № 5, 117—118 (итал.)

Кратко описан сконструированный авторами прибор для исследования защитного действия лакокрасочной пленки на металле, в зависимости от способности пигментов тормозить процесс коррозии. С помощью микроамперметров ($\pm 0{,}5 \times 10^{-6}$ *a*) измеряется электрич. ток, циркулирующий от платинового катода к каждому из 12 исследуемых образцов, которые предварительно очищаются наждачной бумагой, декапируются и фосфатируются. Эта методика оказалась особенно эффективной при изучении относительной растворимости растертых на льняном масле, или на канифольном лаке, пигментов, обладающих свойством пассивировать металл; к таким пигментам относятся в основном свинцовый сурик и хромовокислые соли. Прибор может применяться также для коррозионных испытаний образцов, подвергающихся действию атмосферных факторов. И. З.

11286. Развитие производства оборудования для лакокрасочной промышленности. Ш е й ф е л е (Die maschinelle und apparative Entwicklung auf dem Farben- und Lackgebiet. S c h e i f e l e), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 5, 243—249 (нем.)

Приведены перечень и краткая характеристика нового оборудования, выпускаемого в ГФР. Выпускаются: универсальные установки для произ-ва синтетич. смол, усовершенствованные валковые краскотерки, машины, совмещающие операции замеса и перетира красок, смесители для замеса водн. пигментных паст со связующим; мельницы для помола термочувствительных материалов, напр. синтетич. смол; фильтры-сгустители непрерывного действия, барабанный многослойный фильтр «Радий» («Radium») для фильтрации смол и высоковязких лаков, фильтр-центрифуги для осветления лаков; гомогенизаторы для получения тонких эмульсий под давлением; ультразвуковые аппараты для просева сухих пигментов (непылящие), для очистки эмалей, просевные для аналитич. целей; подъемники и опрокидыватели для разгрузки аппаратуры; машины для дозировки и упаковки материалов; аппаратура для окраски горячим распылением и распылением в электростатич. поле; излучатели ИК-света для сушки лаковых покрытий, а также другое оборудование. Приведены фотографии ряда аппаратов. И. Ш.

11287. Краски для обоев и цветной печати. Р а б а т е (La couleur dans les papiers peints et imrpimés. R a b a t é J. L.), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 10, 812—819 (франц.)

Применение красок для декоративных целей, развитие и процесс произ-ва обоев. Краткий обзор естественных (животных, растительных и минеральных) и искусств. красящих в-в. Для окраски обоев применяют пигменты и пигментные лаки, красочные пасты. Красящие в-ва и краски должны быть светостойкими, непрозрачными при нанесении на бумагу, тонкодисперсными, стойкими к хим. реагентам, воде, маслам, спиртам и теплу. Описан процесс произ-ва цветной бумаги с печатанием рисунков. Б. Ш.

11288. Печатание на пластических массах. Б у х в а л ь д (Veredelung von Kunststoffen. Das Bedrucken. B u c h w a l d R.), Umschau, 1953, **53**, № 21, 648—649 (нем.)

Печатные краски для печатания по пластич. массам делаются на основе светостойких пигментов. Для целлофана применяется офсетная печать, но в настоящее время глубокая печать, отличающаяся большей четкостью и точностью и свободная от ограничений в выборе р-рителя, получает все более возрастающее значение для этого. При печати по поливинилхлориду связующим для пигментов служит также поливинилхлорид

не очень высокой степени полимеризации, или сополимеры винилхлорида и винилацетата; р-рителями служат циклогексанон или другие низкокипящие кетоны. Абсолютно недопустимо смешивать пигменты с пластификаторами, если печатание производится по пластифицированному поливинилхлориду. Для печатания по поливинилхлориду в настоящее время применяется глубокая печать; печатание через сетку применяется при штучном произ-ве. Для пленок из полиэтилена связующим для пигментов является льняная олифа и алкидные смолы. Офсетная и глубокая печать по полиэтилену находится еще в стадии опытов, так как пока еще нет такого р-рителя, который при нормальной т-ре растворял бы полиэтилен. Термич. обработка поверхности, с целью получения хорошей адгезии краски, также находится в стадии разработки. Е. Х.

11289 Д. Исследование свойств алюминиевых пигментов, определяющих их флотируемость в неводных средах. **Заварицкая Т. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н. ЛГУ, Л. 1954

11290 П. Обработка сырого сока японского дерева. **Суге** (Treatment for raw plant juice of Japan lacquer. Suge Shigeru). Япон. пат. 2640, 10.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6713 (англ.)]

Сок лакового дерева обрабатывается 0,3—0,5%-ным р-ром пентахлорфенола или его Na-фенолята для улучшения его стойкости к хранению, без нарушения действия содержащейся в соке лакказы. Т. Ф.

11291 П. Конденсационный продукт для лаков (Produit de condensation pour vernis) [Soc. Nobel Française]. Франц. пат. 1045224, 21.11.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 7, 579 (франц.)]

К мочевиноформальдегидным этерифицированным продуктам конденсации добавляют малеиновую к-ту (или ангидрид) и пентаэритрит, не более 1,5% от кол-ва конденсационной смеси. Н. А.

11292 П. Лаки или пластмассы и метод их получения. **Дросте** (Lacke oder plastische Massen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Droste Walter Hermann). Пат. ГФР 912844, 5.06.54 [Draht, 1954, **5**, № 11, 447 (нем.)]

Чувствительность к влаге суперполиамидных покрытий для проволоки может быть уменьшена, если суперполиамиды обработать маслом кажу (Cashew-Öl), в сыром или дистилл. виде (продукт его дистилляции носит торговое название «Карданол»). Если ткань, обтянутая суперполиамидной пленкой, поглощает до 34% воды, то при прибавке 10% масла кажу к 90% суперполиамида водопоглощение падает до 20%, а при 50% масла кажу — до 9%. Л. Ф.

11293 П. Высыхающие составы, стойкие к образованию сетки и ледяных узоров под действием газа. **Данненберг** (Drying compositions resistant to gas checking and frosting. Dannenberg Hans). Канад. пат. 504022, 29.06.54

Патентуется состав, содержащий соль щел.-зем. металла (в частности, кальция) и продукта конденсации алкилированного фенола с альдегидом, в частности, *трет*-бутилфенола или октилфенола с формальдегидом; эта соль растворена в сложном эфире жирной к-ты, имеющей в молекуле 12—20 атомов С и пару сопряженных двойных связей, и полимерных многоатомных спиртов, имеющих чередующиеся алифатич. цепи и ароматич. ядра, соединенные простой эфирной связью; указанный сложный эфир содержит 4—20 сложноэфирных групп на молекулу; соль, присутствующая в сложном эфире в кол-ве 0,1—2%, практически предотвращает образование сетки и ледяных узоров под действием газов во время высыхания пленки; указанный алкилированный фенол содержит разветвленную цепь алкильной группы с 3—12 атомами С, связанными непосредственно с углеродным атомом в ядре фенола. М. Г.

11294 П. Блочная сополимеризация стирола и малеиновых соединений (Process for the mass copolymerization of styrene and maleic compounds) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 701992, 6.01.54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 4, 134 (англ.)]

Смесь стирола и малеинового ангидрида (или другого малеинового соединения или их смеси) при молярном соотношении 1 : 1 или 1,5 : 1 обрабатывается при 30—180° в условиях, способствующих образованию свободных радикалов, в присутствии ди-*трет*-бутилхинона (0,01—2,0 вес.% от мономера) до практического отсутствия в образующемся полимере мономерных стирола и малеинового ангидрида. Применяется соответствующий катализатор полимеризации и инертная атмосфера. Р-ры продуктов применимы для защитных покрытий тканей, металлов и дерева. Б. Б.

11295 П. Способ получения покрытий, непроницаемых для боевых отравляющих веществ (Verfahren zur Herstellung von kampfstoffundurchlässigen Überzügen) [Drägerwerk, Heinr. und Bernh. Dräger]. Пат. ГФР 886692 11.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 6407 (нем.)]

Непроницаемые для боевых ОВ покрытия на бумаге или тканях получаются путем использования водн. дисперсий полиизобутилена и казеина. Применяются дисперсии с 70—90% казеина, который либо отверждается после нанесения дисперсии, либо к его р-ру предварительно добавляется медленно действующий отвердитель (уротропин). Получаемые пленки обладают такой же прочностью и эластичностью, как пленки полиизобутилена. И. Р.

11296 П. Способ производства красок и покрытий на основе натурального или синтетического латекса. **Зоммер** (Procédé de fabrication de peintures et enduits à base de latex naturel ou synthétique. Sommer C. H.). Франц. пат. 1030083, 9.06.53 [Rev. gén. caoutchouc, 1953, **30**, № 11, 855 (франц.)]

Для предотвращения коагуляции латекса, при его применении в качестве связующего агента в красках или покрытиях, к нему прибавляют молоко. М. Л.

11297 П. Полимеризация полифункциональных мономеров. **Абби** (Polymerisation of polyfunctional monomers. Abbey A.). Англ. пат. 699648, 11.11.53 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 7, 246 (англ.)]

Способ получения искусств. смол для покрытий и т. п. состоит в том, что смесь дивинилбензола и ненасыщ. эфира типа диаллилмалеината полимеризуется при нагревании в присутствии не менее 20% насыщ. алифатич. альдегида (масляного, уксусного и др.) с образованием плавкой смолы, от которой по окончании полимеризации отгоняется альдегид. А. Ф.

11298 П. Материалы для покрытий. **Кирш** (Überzugsmittel. Kirsch Werner) [Chemieprodukte G. m. b. H.]. Пат. ГФР 907632, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 193 (нем.)]

Материал для покрытий, напр. оборотной стороны зеркал, получают обработкой битуминозных в-в окислительно-восстановительными катализаторами в присутствии хлорированных высокополимеров и облагороженных искусств. смол, получаемых при наличии O_2. Ю. В.

11299 П. Специальная мастика из карбоната (савойского алмаза) для изготовления черных грифельных досок. **Гартнер** (Mastic spécial noir diamant pour ardoiser les tableaux noirs. Gartner H.). Франц. пат. 1062557, 26.04.54 [Peintures, pigments, vernis, **30**, № 9, 741 (франц.)]

Для получения гладкой, хорошо моющейся, с неизменяющимся цветом поверхности, грифельные доски

покрывают смесью глазури, шиферного порошка, карбоната (савойского алмаза), матового лака, ускорителя отверждения и растворителя. Т. Ф.

11300 П. **Способ получения стойкой, способной разбавляться водой лаковой эмульсии лака типа «масло в воде». Хинце** (Verfahren zur Herstellung von stabilen beliebig mit Wasser verdünnbaren Lackemulsionen von Öl-in-Wasser Typ. Hintze Otto E.) [Röhm und Haas. G. m. b. H.]. Пат. ГФР 900482, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 30, 6838 (нем.)]

Лаки любого типа эмульгируются с применением казеина (растворенного с пептизаторами K_2CO_3, Na_2CO_3, NH_3, соли Гиршгорна, $(NH_4)_3PO_4$ или $Na_2Br_4O_7$) и водорастворимых солей карбоксилсодержащих полимеров, напр., акриловой или метакриловой кислоты. Т. Ф.

11301 П. **Типографская краска, содержащая краситель. Хоригути** (Dyeing ink. Horiguchi Shojiro). Япон. пат. 2194, 18.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 8, 4857 (англ.)]

Смесь для эмульсии типа «масло в воде», содержащая минер. масло, маслорастворимый активирующий агент, напр. $(CH_2)_n(NCO)_2$ и эмульгатор, смешивается с водн. фазой, содержащей краситель и в-во, улучшающее смачивание. Б. Ш.

11302 П. **Водные краски. Лиснер** (Wäsorige Anstrichmittel. Lissner Oscar) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ГФР 904337, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 31, 7062 (нем.)]

В водн. краски, содержащие отверждаемые конденсационные смолы, добавляются незначительные кол-ва (0,1—3%) катионактивных в-в, понижающих поверхностное натяжение водн. слоя. В качестве таких в-в применяют жирные амины, гексаметилениминовые производные, имидазолины, бензимидазолы и продукты конденсации жирных к-т, или алкил или аралкилсульфоновых к-т, с многоосновными аминами или оксалкиламинами. Н. А.

11303 П. **Способ получения окрашенных покрытий из пластических масс. Фиккель, Зейденфаден, Вейанд** (Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffschichten. Fickel Percy Hans, Seidenfaden Wilhelm, Weyand Lothar) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning, und Gewerkschaft Keramchemie]. Пат. ГФР 898963, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5189 (нем.)]

Дисперсии виниловых полимеров, содержащие малорастворимые в воде азокрасители, используются для окраски полов или стен, покрытых тяжелым шпатом, мелом или минер. красками. Б. К.

11304 П. **Способ осветления некоторых материалов. Тильман, Распе** (Verfahren zum Aufhellen von nichtweißen Stoffen. Tillmann Peter, Raspe Friedrich) [Titangesellschaft m. b. H.]. Пат. ГФР 911911, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11068 (нем.)]

Способ осветления каучука, пластмасс, искусств. волокна, бумаги и линолеума пигментированием их TiO_2 рутильной формы, с возможно однородным размером (радиусом) частиц в пределах 0.2—0,4 μ, которая имеет красящую силу, равную 1600 (по Рейнольду). Б. Ш.

11305 П. **Пигмент из частичек глины, покрытых смолой. Лик** (Pigment comprising resin coated clay particles. Leek Thomas Gostage) [Edgar Brothers Co.]. Пат. США 2674587, 6.04.54

Пигмент представляет собой мелкие, твердые частицы глины, каждая из которых покрыта продуктом конденсации CH_2O и другого в-ва, в качестве которого могут быть взяты $CO(NH_2)_2$, C_6H_5OH или меламин. Пигмент получают распылением водн. смеси глины и водн. р-ра (или дисперсии) указанного продукта конденсации. Б. Ш.

11306 П. **Получение окисей металлов** (Production of metallic oxides) [Du Pont de Nemours and Co. E. I.]. Англ. пат. 715255, 8.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 515 (англ.)]

Способ произ-ва окисей металлов (напр., TiO_2) окислением или гидролизом хлоридов металлов состоит в том, что окись, осевшая в виде чешуек, удаляется и ее образование контролируется так, чтобы р-ции окисления или гидролиза летучих галоидных соединений металлов не тормозились, а ускорялись. Б. Ш.

11307 П. **Получение пигментной TiO_2. Оппегор** (Preparation of titanium dioxide pigments. Oppegaard Assur G.) [Titan Co., A/S]. Канад. пат. 506184, 28.09.54

Способ получения водн. TiO_2 из неконцентрированного р-ра, с высоким выходом, путем гидролиза разб. р-ра Ti-сульфата с растворимыми в H_2SO_4 соединениями Nb или Ta в кол-ве 0,2—2,0%. Смешивают железотитановую руду и конц. H_2SO_4, нагревают почти до кипения, добавляют указанные соединения, растворяют осадок в воде, осветляют продукты растворения и проводят гидролизом осветленного р-ра до полного протекания реакции. Б. Ш.

11308 П. **Производство титановых пигментов. Ричмонд, Тейлор** (Manufacture of titanium pigments. Richmond J. T., Taylor J.) [Laporte Titanium Ltd, formerly National Titanium Products Ltd]. Англ. пат. 724751, 23.02.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 4950, 1121 (англ.)]

Прокаленная (кальцинированная) TiO_2 приобретает более высокую красящую силу и непрозрачность при добавлении к ней водорастворимой Mg-соли (напр., $MgSO_4$) и лучшую смачиваемость, способность диспергироваться и текучесть в красочной пасте при добавлении также Al-соли. В качестве диспергирующих в-в вводят тринатрийфосфат или гексаметафосфат натрия. Значение красочного оттенка продукта увеличивается от 1550 до 1700—1760 (по шкале Рейнольдса). Б. Ш.

11309 П. **Способ получения фталоцианинов металлов** (Process for preparing metal phthalocyanines) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 714083, 25.08.54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 12, 444 (англ.)]

Способ получения фталоцианинов металлов (напр., Mg, Al, Na и Cu), применяемых в качестве органич. пигментов, улучшающий их качество и выход, состоит в том, что реакционную смесь органич. фталоцианинового полупродукта с в-вами, отдающими N_2 (напр., мочевиной или другими в-вами), и солями металлов (Ni или других металлов) нагревают до 200°. Реакционная смесь может, напр., содержать MgO (или Cu_2Cl_2), фталевый ангидрид, мочевину и молибдат в качестве катализатора. Б. Ш.

11310 П. **Способ получения влагоустойчивых красок** (Verfahren zur Herstellung von Feuchtwetter-Farben) [Chemie-Produkte A.-G.]. Швейц. пат. 294024, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7751 (нем.)]

Краска, применяемая для защиты металла от коррозии, смешивается с водо- и маслорастворимым эмульгатором (Na- и K-алкилсульфонаты, Mg-нафтенилсульфонат) и набухающим в-вом (силикагель, крахмал, декстрин). В. Б.

11311 П. **Краски для снятия отпечатков пальцев. Хираива** (Ink for taking fingerprints. Hiraiwa Kumaji). Япон. пат. 6109, 27.11.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 19, 11812 (англ.)]

Смесь 200 *мл* воды, 3 ч. могса (волокнистый продукт, приготовленный измельчением сухих листьев артемизии) и 1,5 ч. NaOH кипятят в течение 20 мин. Затем

смесь кипятится с 10 ч. гуммиарабика и 1 *мл* формалина, перетертых со смесью 30 *мл* касторового масла, 10 ч. графита, 30 ч. гипса и 10 *мл* спирт. р-ра камфары. Т. Ф.

11312 П. Красочная паста. Мерфи (Color paste composition. Murphy Timothy F.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад пат. 506747, 26.10.54

Красочная паста содержит суспензию основного красителя, нерастворимого в невысыхающем масляном связующем, в котором растворены небольшие кол-ва (1,5—2,0% от веса масла) Na-соли высшего алкилсульфоацетата, содержащего 10—18 атомов С в алкильной группе, или NH_4-соли высшего алифатич. эфира алифатич. карбоновой к-ты. Соотношение кажущегося (видимого) объема сухого порошка красителя к объему масляного связующего должно составлять $\geqslant 0{,}8$. Красочную пасту применяют для произ-ва копировальной бумаги, лент для пишущих машинок, цветных мелков, гектографских чернил и т. п. Б. Ш.

11313 П. Люминесцентные покрывные и типографские краски. Шоу (Luminescent paint and inks. Shaw C. K.). Англ. пат. 719214, 1.12.54 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2935, 151 (англ.)]

Способ применения флуоресцентных и люминесцентных пигментов для типографских красок и красок для художественных (декоративных) целей состоит в том, что пигменты смешивают с красочным лаком соответствующего оттенка, способным осаждаться на глиноземе, и смесь вводят вместе с Al_2O_3 в бесцветную, нейтр., искусств. смолу, напр. виниловую. Б. Ш.

11314 П. Способ получения состава для подводных покрытий. Резе (Verfahren zur Herstellung von Unterwasseranstrichmitteln. Reese Johannes) [Chemische Werke Albert]. Пат. ГФР 891123 24.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 10, 2279 (нем.)]

Способ получения состава для покрытий, применяемых для подводных конструкций, состоит в добавлении к обычным лакам и краскам γ-гексахлорциклогексана в соединении с Cu-содержащим в-вом. Можно применять также маслянистый маточный р-р, не содержащий р-рителей, получаемый при произ-ве очищ. γ-гексахлорциклогексана. Б. Ш.

11315 П. Краска для покрытия подводной части судна. Томиока (Paint for shipbottom. Tomioka Teisaburo) [Shinto Coating Materials Co.]. Япон. пат. 1984, 8.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 8, 4856—4857 (англ.)]

Смесь 90 ч. древесного дегтя и 10 ч. пека, получаемого при перегонке жирных к-т рыбьего жира, обрабатывают при $\sim 20°$ 2 ч. S_2Cl_2, нагревают до 200° и затем обрабатывают 5 ч. CuO, CuOH или $CuCl_2$ при т-ре 160—170°; продукт смешивают с высыхающим маслом. Б. Ш.

11316 П. Водные покрытия, способные уменьшать и задерживать распространение огня. Кристиансон (Water reducible fire-retardant coating compositions. Christianson Conrad J.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2681326, 15.06.54

Патентуется водн. состав для покрытия, способного уменьшать и задерживать распространение огня, состоящий (в %): из 1—10 амидоальдегидной смолы (полученной со щел. катализатором), в которой амид является производным мочевины (тио-, бутил-, окси-, этанол-, гуанил-, диэтилентри-, ацетил-, аллил- и этилиденмочевина); 5—35 продукта конденсации альдегида и вторичного амида (из группы циан- и дициандиамида и гуанидина), катализированного кислым NH_4-фосфатом; 35—55 неорганич. NH_4-соли, способной выделять аммиак под действием пламени; 7—12 мономерного насыщ. алифатич. соединения, относящегося к группе ди- и оксидикарбоновых к-т и их солей, содержащих 1—8 CH_2-групп. Остальная часть композиции состоит из смеси пигментов и наполнителей, включая ZnO и каолин. Б. Ш.

11317 П. Наполнитель типа SiO_2 для красок (Production of pigment grade silica) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Англ. пат. 719918, 8.12.54 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2935, 150 (англ.)]

Наполнитель типа SiO_2 получают при аморфном осаждении силиката щел. металла из р-ра (30/105 *г/л*), в котором имеется также (в кол-ве 15/50 *г/л*) галогенид щелочного металла; для этой цели пригодны жидкое стекло и поваренная соль. Размер частиц получаемого осадка $< 1\ \mu$, отжатый осадок (фильтрпрессная лепешка) содержит 78—87% H_2O, имеет кажущуюся плотность $< 0{,}23$ *г/см³*. В качестве осаждающих агентов могут быть применены NH_4Cl и HCl. Мягкий, белый наполнитель применим для произ-ва красок, линолеума, бумаги и косметики. Б. Ш.

11318 П. Новый способ подготовки алюминиевой поверхности для окраски (Nouveau procédé de préparation de surfaces, notamment de surfaces d'aluminium avant peinture) [Les Colloides Industrieles Francais]. Франц. пат. 1026317, 27.04.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 2, 149 (франц.)]

Способ состоит в применении вязкого р-ра в-ва на основе H_3PO_4 для декапирования и очистки поверхности перед окраской, способного образовывать после высыхания легко удаляемую пленку. Б. Ш.

11319 П. Состав для обезжиривания и полировки. Форже (Produit de décrassage et de lustrage des peintures. Forget R.). Франц. пат. 1054121, 8.02.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 7, 579 (франц.)]

Состав представляет собой эмульсионную политуру, содержащую в водн. фазе кислые органич. продукты, способные растворять или восстанавливать металлич. окислы, образующиеся на загрязненных частях окрашенных поверхностей. Н. А.

11320 П. Состав и метод для цветной печати на полимерных пленках. Кун (Composition and method for color printing of resinous films. Kuhn Joseph M.) [The Sherwin-Williams Co.]. Пат. США 2686736, 17.08.54

Процесс печатания заключается в применении обычных печатающих средств к пленкам, листам и изделиям из виниловых смол. Композиция для печатания представляет собой эмульсию типа масла в воде и состоит из пигмента, диспергированного в р-ре терпенового спирта; гидрофильной соли — продукта конденсации углеводорода ряда моновинилбензола, малеиновой к-ты, малеинового ангидрида или неполных эфиров малеиновой к-ты (соль растворяется в спирте терпенового ряда в присутствии алифатич. одноатомных спиртов, содержащих 4—14 атомов С в кол-ве, достаточном для растворения); латекса виниловой смолы (полимер винилгалоида или сополимер его с винилацетатом). Эмульсия содержит 40—75% воды и впоследствии медленно испаряет воду при 67—83° А. Д.

11321 П. Копировальные типографские краски (Duplicating inks) [Council of Scientific and Industrial Research.]. Инд. пат. 47816, 28.01.54

Копировальные краски состоят из пигмента, диспергированного в масле, содержащем низкомолекулярный полимер углеводорода в качестве защитного коллоида. Б. Ш.

11322 П. Краситель для покрытия копировальной бумаги, растворимый в касторовом масле. Цзянь (Castor oil soluble coloring composition for coating copying paper. Chien Luther C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2668172, 2.02.54

Красящий состав представляет собой смесь красителя, растворимого в касторовом масле (Виктория чи-

стоголубого БО), с натриевой солью дибутилдисульфо-*о*-оксидифенила. М. В.

См. также: 11176, 11215, 11228

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

11323. Достижения в химии древесины (в особенности в химии целлюлозы). Штамм (Recent advances in wood chemistry. Stamm Alfred J.), Paper Ind., 1953, 34, № 10, 1233—1234 (англ.)

11324. Набухание и поликапиллярная система клеточных стенок древесины ели. Одинцов П. Н., Тр. ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, № 8, 9—22

Набухание волокон целлюлозы, холоцеллюлозы и древесины сильно ограничивается первичной оболочкой и наружным слоем вторичной стенки; при набухании клеточная стенка утолщается главным образом внутрь полости. Поэтому общая ширина волокна не показывает действительной величины набухания. Присутствие сахаров в конц. H_2SO_4 сильно снижает набухание; так толщина набухшей клеточной стенки древесины в чистой 64,5%-ной H_2SO_4 составляет 360% от толщины сухой стенки, если же в р-ре содержится 1 моль глюкозы на 2 моля моногидрата, то толщина набухших стенок составляет 130%. Лигнин набухает в воде на 12% в поперечном и 8% в продольном направлении, в 55%-ной H_2SO_4, соответственно, на 25—30% и 22%, в 75%-ной к-те в поперечном направлении свыше 50%. Лигнин, полученный при помощи конц. H_2SO_4, в 2,85 раза более рыхлый, чем лигнин, полученный при помощи разб. H_2SO_4; после высушивания, первый из них в 2,62 раза плотнее второго. Удельная поверхность (в $м^2$) холоцеллюлозы 253, древесины 215, купроксамлигнина и биолигнина 177, целлюлозы 164 и целлолигнина 152; соответственно этому располагается и гигроскопичность этих материалов. Л. Г.

11325. Химическое соединение лигнина в древесине осины. Альтио, Рошир (Ligniinin kemiallinen sitoutuminen haapapuussa puskuroitujen butanoli-vesikeittojen valossa. Aaltio Erkki, Roschier R. H.), Paperi ja puu, 1954, 36, № 4 a, 157—172, 174 (фин.; резюме англ.)

Исследование касается проблемы хим. связи лигнина с углеводами в древесине (Д). Для этого Д повторно обрабатывалась нейтр. забуференной смесью бутанола и воды при 158°. Постепенное растворение Д определялось анализом остатков Д и р-ров. Вместе с растворением лигнина наблюдалось частичное растворение углеводов. Предварительные опыты показали, что только Д твердых лиственных пород достаточно растворяется в указанной реакционной смеси. Степень измельчения Д не влияла на растворимость Д осины, растворимость Д сосны увеличивалась с уменьшением степени измельчения. В течение 9 последовательных варок растворилось 62,5% Д осины и 92,6% лигнина. Отношение кол-в растворенных лигнина и пентозанов было постоянным (в варках 2—5 ~0,85, в варках 7—9~0,64). Изменение отношения было резким в 6-й варке. При изменении отношения лигнина и пентозанов уменьшалось содержание метоксильных групп в лигнине от 20—21% до 15%. Предполагается, что в Д осины лигнин образует с пентозанами два разных сложных соединения со стехиометрич. отношениями лигнин : пентозаны (Л : П) 0,85 и 0,64. Лигнины в каждом из этих сложных соединений различны. Одновременно с изменением в отношении Л : П и в содержании OCH_3 в лигнине наблюдалось отчетливое дефибрирование древесного в-ва, которое показывает, что в этой стадии растворяются соединения срединной пластинки. Очевидно, что имеется связь между сложными соединениями и морфологией древесной ткани. Сложное соединение с отношением 0,85 находится в срединной пластинке, растворяющейся в течение первых варок, а комплекс с отношением 0,64 является составной частью вторичного слоя стенки. При растворении последнего комплекса, растворяется значительное кол-во целлюлозы. Возможно, что растворенная целлюлоза частично соединена с лигнином. В первой варке отношение Л : П = 1,35, т. е. растворяется больше лигнина, чем пентозанов. Это объясняется предположением, что часть лигнина является «свободным». Механизм растворения лигнин-пентозанных соединений следующий: гидролизующее действие воды разрушает молекулярные связи между лигнином и углеводами, лигнин растворяется в бутаноле, а углеводы в воде. Буфер предотвращает конденсацию лигнина. Колич. определение сахара с помощью хроматографии на бумаге в варочных р-рах показало, что они содержат, кроме пентозанов (ксилозы и арабинозы) галактозу, глюкозу, уроновые к-ты и небольшое кол-во маннозы и рамнозы. М. Ч.

11326. Древесина для химической аппаратуры. Беклер (Wood in chemical engineering construction. Baechler R. H.), J. Forest. Prod. Res. Soc., 1954, 4, № 5, 332—335 (англ.)

Древесина находит в некоторых случаях применение для замены нержавеющей стали при изготовлении различной хим. аппаратуры. В целях выяснения действия химикатов на изменение прочности древесины образцы, выпиленные в виде поперечных срезов (2,2×9,8×0,5 *см*) из хвойных (кипариса, пихты Дугласа, секвойи, южной сосны) и лиственных пород (тополь, заболонь белого дуба) выдерживались в 2 и 6%-ных водн. р-рах HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH, NaOH и Na_2CO_3 при т-ре 28—50° в продолжение до 10 недель. Определялось сопротивление изгибу на аппарате Олсена и результаты сравнивались с полученными для образцов, выдержанных в воде. 2%-ный р-р NaOH значительно снижал прочность образцов при 50°, 6%-ный даже при комнатной т-ре, CH_3COOH во всех случаях почти не оказывала влияния. При обработке HNO_3 образцы хвойных пород сохраняли, в зависимости от условий, 35,8—85,7% прочности, образцы лиственных пород только 9,4—85,5%; при обработке H_2SO_4, соответственно, 70,2—100% и 40,8—82,5%. Определение действия на древесину секвойи при 50° разбавленных водн. р-ров Na_2CO_3, $NaHCO_3$, NaClO, Na_2SO_4, $NaHSO_4$, NaCl, $CaSO_4$ и $FeSO_4$ показало, что наибольшее разрушающее действие оказывает NaClO — через 9 месяцев прочность образцов составила при 0,1% Cl лишь 9%, и при 0,01%—58%, затем Na_2CO_3 32—43%, $NaHCO_3$ 55%. Действие остальных реагентов значительно слабее. Результаты требуют подтверждения. Н. Р.

11327. Основные пути снижения расхода и себестоимости тепла на Ферганском гидролизном заводе. Гайцгори С. М., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 3, 8—11

Перевод гидролизного отделения на пентозно-гексозные варки подсолнечной лузги значительно упрощает обслуживание оборудования и устраняет неизбежные потери тепла вследствие неполного использования паров самоиспарения и фурфурольных. Для увеличения теплоиспользования рекомендуется уточнить оптимальные технологич. режимы и тепловые параметры процесса, перевести пентозные варки на отработанный пар; при построении графиков отдельных аппаратов гидролизного отделения выравнивать суммарный расход пара, для выравнивания колебаний

расхода пара установить аккумуляторы переменного давления. Л. М.

11328. **Плотность, вязкость и теплоемкость полупродуктов гидролизного и сульфитно-спиртового производств.** **Матросов Б. Д., Козлов В. Н.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 3, 4—6

Приведены математич. и графич. выражения зависимости плотности, вязкости и теплоемкости полупродуктов гидролизного и сульфитно-спиртового производств (нейтрализата, бражки и барды) от их т-ры и концентрации. Л. М.

11329. **Кормовые дрожжи из подсолнечной лузги.** **Немцова Н. П., Алямовская Т. С.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 3, 16—17

Гидролизаты подсолнечной лузги (содержащие много РВ и органич. к-т) могут использоваться для произ-ва кормовых дрожжей. Наиболее эффективные результаты получены при выращивании дрожжей на смеси пентозного гидролизата и барды гексозного гидролизата (выход абс. сух. дрожжей Candida sp. Кр-9в составил 92,7 *кг* из 1 *т* абс. сух. лузги и дрожжей из рода Candida tropicalis СД-5с 75,6 *кг/т*). Полученные дрожжи отвечают всем требованиям ТУ 143-52 на кормовые дрожжи. Л. М.

11330. **Производство кормовых дрожжей сделаем рентабельным.** **Зотагина С. А.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 3, 27

Описан непрерывный процесс выращивания дрожжей на батарее из трех чанов с шайбовым воздухораспределением. Для снижения себестоимости продукции и увеличения ее выработки рекомендуется очистка барды; строгий учет расхода пара, пеногасителя и электроэнергии; сокращение затрат на текущий ремонт оборудования. Л. М.

11331. **Полевые испытания различных соединений, консервирующих древесину, проведенные в институте древесины в Дельфте (Голландия).** **Бьенфе, Хоф** (Feldversuche mit verschiedenen Holzschutzmitteln im Holzinstitut T. N. O. Delft (Niederlande). Bienfait J. L., Hof T.), Holz Roh- und Werkstoff, 1954, 12, № 8, 306—308 (нем.)

Для консервирования древесины испытаны пентахлорфенол (I), водн. р-ры сернокислой меди (II), сулемы (III), хлористого цинка (IV), таналита (V), соль Болидена (VI) и другие соединения. I, II и VI вводились под давлением, остальные — в ваннах. После пропитки столбы из пихты Дугласа, сосны, лиственницы, ели, тополя и ивы испытывались в полевых условиях на воздухе и в воде. Наблюдения за внешним видом, а также испытания прочности на изгиб, проведенные через 6 лет, показали, что лучшими консервантами для хвойных пород при испытании на воздухе являются I, III, VI, для тополя — I, ивы — VI. Для суждения о действии защитной обработки на столбы, установленные в воде, длительность испытания недостаточна. Н. Р.

11332. **Успехи в производстве плит из древесных опилок.** **Эйснер** (Pokroky ve výrobě dřevodrtóvých desek. Eisner K.), Dřevo, 1955, 10, № 1, 4—7 (чеш.)

Обзор современных непрерывных методов произ-ва плит из древесных опилок и небольшого кол-ва (5—8%) синтетич. смол в качестве связующего. Л. П.

11333. **Исследования Норвежского научно-исследовательского института бумажной промышленности в области производства жестких древесноволокнистых плит и их качества.** **Хольге, Крогстад** (Forskningsarbeider utført ved Papirindustriens Forskningsinstitutt over fremstilling og kvalitetsbedømmelse av hårde wallboardplater. Helge Kjell, Krogstad Knut), Norsk skogind., 1955, 9, № 1, 12—16 (норв.; резюме англ.)

Установлено, что неудовлетворительное качество плит (неодинаковая толщина, неодинаковая механич. прочность) зависит от режима прессования, а не от исходного сырья. Э. Н.

11334. **Общегосударственная конференция по обработке лиственных пород.** **Паточка** (Celoštátná konferencia o spracovaní listnáčov. Patočka Otakár), Papír a celulosa, 1955, 10, № 7, 129—132 (словац.)

11335. **Влияние молекулярного веса на температуру переходов нитроцеллюлозы.** **Козлов П. В., Русскова Е. Ф.**, Докл. АН СССР, 1954, 99, № 1, 105—108

Исследованы при помощи аппарата Александрова — Гаева механич. свойства чистой и пластифицированной нитроцеллюлозы в зависимости от т-ры. Исходная нитроцеллюлоза содержала 11,9% N, ее мол. в. 26 300—407 650, степень полимеризации (СП) 100—1550. Показано, что во всем интервале т-р чистая нитроцеллюлоза различного молекулярного веса находится в стеклообразном состоянии. Упругие свойства исследованных нитроцеллюлоз непрерывно возрастают по мере увеличения молекулярного веса образца. Введение в нитроцеллюлозу низкомолекулярных в-в, не совмещающихся с ней (напр., бутилстеарата), для всех образцов с различной СП не изменило общей картины зависимости деформации от т-ры, установленной для чистой нитроцеллюлозы. Такая же зависимость упругих свойств нитроцеллюлозы от т-ры наблюдалась и при введении в нее пластифицирующих в-в, напр., камфоры. Определение т-ры переходов из одного физ. состояния в другое нитроцеллюлозы, пластифицированной 0,75 мол.% дибутилфталата в расчете на 1 моль звена молекулы нитроцеллюлозы, показало, что такая нитроцеллюлоза может находиться во всех 3-х физ. состояниях, присущих аморфно-жидким линейным полимерам. Т-ра стеклования нитроцеллюлозы при заданной степени эластификации 25—30°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 41773 А. К.

11336. **Некоторые проблемы в области производства целлюлоз с высоким выходом.** **Хегглунд** (Några problem vid tillverkning av pappersmassor i höga utbyten. Hägglund Sven—Erik), Svensk papperstidn., 1953, 56, № 17, 651—659 (швед.; резюме англ.)

Рассмотрены проблемы и трудности, связанные с получением высоких выходов целлюлоз, а также с получ. полуцеллюлоз и эксплуатацией устанавливаемого для этой цели оборудования на основании данных США и исследований Шведского н.-и. ин-та древесины. Э. Н.

11337. **Из опыта работы кислотного и варочного цехов.** **Айзенштадт М. Г., Лаврентьев А. И.**, Бум. пром-сть, 1955, № 6, 16—19

Для интенсификации работы кислотного и варочного цехов целлюлозного з-да стационарная серная печь оборудована пульсирующим питателем; увеличены дробление колчедана и скорости передвижения его по этажам; уменьшен выступ ножей на диске рубительной машины с 14 до 10—11 *мм*, что позволило довести размер варочной щепы до 15×18 *мм*; осуществлено уплотнение щепы с помощью парового уплотнителя системы Балкова; улучшена очистка газов путем изменения конструкции промывалок; кислотные башни переведены на работу по системе «Иенсена»; осуществлены подогрев варочной к-ты до 60—70°, получение ее одновременно в двух цистернах и строгое соблюдение часового графика работы варочного цеха; улучшена работа регенерационного отдела. В результате проведенных мероприятий уменьшился оборот

варочного котла до 14 час. 30 мин., увеличился выход целлюлозы из 1 $м^3$ котла от 35,5 *т* до 43,5*т*, повысилась крепость варочной к-ты, непровар целлюлозы сократился до 2,86 вместо 3,6%. Л. М.

11338. Реакция, определяющая скорость делигнификации древесины сульфитной варочной кислотой. Хеггрот, Линдгрен, Седен (The rate dominating reaction of the delignification of wood powder with sulphite solutions. Häggroth Sten, Lindgren Bengt O., Saedén Ulla), Svensk papperstidn., 1953, 56, № 17, 660—669 (англ.; резюме нем., швед.)

Определена скорость одной из двух возможных р-ций, определяющих процесс делигнификации древесины — сульфирования и гидролиза связей лигнина в древесине. Для устранения влияния диффузии на условия варки, последнюю проводили не со щепой, а с древесной мукой. Варочную к-ту брали в большом избытке по отношению к древесине (100—400 ч. по весу), чтобы состав ее оставался почти постоянным на всем протяжении варки. Быстро поднимали т-ру до 115 и 135° и держали ее постоянной. pH варочной к-ты (изменение при комнатной т-ре) колебался от 1,3 до 5,7. Через известные промежутки времени отбирали пробы щелока и определяли в них содержание лигнина по кол-ву метоксилов. Таким образом, определяли скорость, с которой лигнин переходил в р-р, т. е. скорость делигнификации. Скорость сульфирования определяли по кол-ву лигнина, просульфированного за данный отрезок времени до растворения (непосредственно или после дополнительного гидролиза соляной к-той). Установлено, что при высоком содержании всей SO_2 сульфирование идет очень быстро и скорость делигнификации определяется исключительно гидролизом связей лигнина в древесине. Если общее содержание SO_2 2,5% и ниже, особенно, при pH меньше 2, скорость делигнификации определяется процессом сульфирования лигнина. Обсуждена хим. природа гидролизуемых групп. В. В.

11339. Старое и новое в технике сульфитных варок. А. Общее: удаление воздуха и результаты нового способа варки. Вилламо (Vanhaa ja uutta selluloosan keittotekniikasta. A. Yleistä: Ilman poistosta ja tuloksia uudesta keittomenetelmästä. Vilamo Esko), Paperi ja Puu, 1954, 36, № 10, 401—402 (фин.; резюме англ.)

Новый способ варки основывается на удалении воздуха из щепы и полном пропитывании их к-той. Срок варки сокращается на 30—35%. В старых способах начальный период варки длится 3 часа, а в новом равняется 1 часу. Общая длительность собственно варки в котле емк. 300 $м^3$ равняется 4 ч. 30 мин. (получается целлюлоза с хлорным числом по Роэ 4,0). По качеству масса более однородна и имеет более высокую белизну. При новом способе можно точно рассчитывать время варки, варить в смеси сухую и сырую щепу; выход массы увеличивается, расход серы уменьшается; устраняется гипсация котлов. М. Т.

11340. Улучшение процесса каустизации и оборудования, применяемого при производстве сульфатной целлюлозы в связи с опытом СССР за последние 10 лет. Опреску (Imbunătăţirea procesului şi instalaţiilor de caustizare folosité la fabricarea celulozei sulfat, în lumina experienţei sovietice din ultimii 10 ani. Oprescu Gh.), Ind. lemn., celul si hârt., 1954, № 10, 371—381 (рум.; резюме русс.)

Обзор. Библ. 18 назв. С. Б.

11341. Способ варки длинноволокнистой древесной массы и характеристика длинноволокнистых плит. Форрейтер (Das Langfaser-Holzaufschlussverfahren und Langfaserplatte. Vorreiter Leopold), Papier, 1954, 8, № 1/2 7—13 (нем.)

Новый способ изготовления длинноволокнистой массы из отходов древесины хвойных пород для выработки длинноволокнистых плит, фибрового картона или цельной ящичной упаковки, плотностью от 115 до 1200 *кг/м*^{3}, заключается в распиловке отходов древесины на чурки, длиной 40—100 *мм* (частично могут использоваться стружки и щепа), в варке со щелочью в течение 1,5—2,5 час. без давления, набухания сваренной массы в диффузорах без нагрева, осторожного измельчения сваренной древесины в аппаратах для разбивки на пучки волокон, предварительного обезвоживания длинноволокнистой массы в шнекпрессах и формовании плит, ящиков и т. д. в прессовальных формующих машинах. Формование полотна на длинносеточных и цилиндровых картонных машинах из длинноволокнистой массы невозможо. Выход длинноволокнистой массы составляет 78—83%. Освещена история развития произ-ва длинноволокнистых плит, технологич. процесс их изготовления, технологич. и морфологич. особенности длинноволокнистой массы. М. Б.

11342. Получение высококачественных длинноволокнистых целлюлоз из закостренного сырья с помощью двуокиси хлора. Пустельник (Badania nad roztwarzaniem zapaździerzonych lnianuch surowcow włoknistych za pomoca dwutlenku chloru na wysokogatunkowe długowłokniste masy celulozowe Pustelnik, Czesław), Prace Inst. celul. papiern., 1955, 4, № 1, 17—25 (польск.; резюме русс., англ.)

Лабор. исследованиями установлено, что двуокись хлора является хорошим реагентом для получения целлюлозы из неоднородного волокнистого сырья (льняное лубяное волокно из льна одно- или двукратной мочки, льняная пакля, льняное лубяное волокно из декортизованных стеблей, закостренные льняные отходы от кардных машин). В полученных целлюлозах содержание α-целлюлозы 85,8—90,8%, жиров и смол (спирто-бензольная вытяжка) 0,99—1,9%, вязкость 49—148 *спуаз*, хорошая белизна 84,5—87,3%, достаточно большой выход 77,5—88%. Качество целлюлозы, полученной из пакли, ниже. Механические свойства целлюлоз при градусе помола до 80° по Ш. Р.: разрывная длина 9090—10920 *м*, число двойных перегибов 70—2960, сопротивление разрыву 9—124 *г*, продавливанию 3,8—5,2 *кг/см*^{2}. Целлюлоза получалась обработкой в 4 и 6 ступеней (2 обработки ClO_2 и 2 NaOH или 3 с ClO_2 и 3 с NaOH). Установлено, что сырье, содержащее максимум 5% костры, можно обрабатывать по 4-ступенчатому методу, с расходом 12% активного хлора (т. е. 4,56% ClO_2) и 5% NaOH; ClO_2 можно частично заменить хлором. С увеличением кол-ва костры в сырье до 50% расход ClO_2 возрастает до кол-ва, соответствующего 35% активного хлора (13,3% ClO_2) и 10% NaOH, причем процесс получения целлюлозы следует вести в шесть ступеней. Применение ClO_2 в заводских условиях затрудняется главным образом из-за высокой цены ClO_2, аппаратуры и соображениями техники безопасности. А. З.

11343. Сравнительная оценка способов получения двуокиси хлора в целлюлозном производстве. Рапсон (Un confronto fra i procedimenti per la preparazione di biossido di cloro nelle fabbriche di cellulosa. Rapson W. Howard), Ind. carta, 1954, 8, № 8—9, 102—111 (итал.)

Сопоставлены различные способы получения ClO_2 Кестинг, Брауна, Першсона, Хульста, Матисона, Canadian internazional Paper Co и Сольвея. Рассмотрены вопросы техники безопасности и материалы, применяется для аппаратов И. З.

11344. Успехи производства полуцеллюлозы. Мак-Гаверн (Semichemical pulping advances. McGovern J. N.), Tappi, 1954, 37, № 5, 152A—156A (англ.)

Приведена история развития и современное состояние произ-ва полуцеллюлозы в США с использованием в качестве сырья древесины березы, осины, клена и дуба, дающих короткое волокно. Выход массы в процентах от веса древесины составляет при нейтр. сульфитном процессе: масса для картона 70—80%, масса для отбелки 65—72%; для сульфатного процесса 70—75%. Время варки (в час.), соответственно, 0,3—4; 3—8 и 0,3—2. Т-ра варки, соответственно, 150—185°, 160—175° и 160—185°. Расход хим. реагентов в *кг* на *т* воздушно-сухой полуцеллюлозы составляет для нейтр. сульфитной массы: серы при выработке картонной массы 3,2 и для белимой массы 52,3; кальцинированной соды, соответственно 119,3 и 210. При сульфатном процессе требуется NaOH и Na_2S 4—7% от древесины в пересчете на Na_2O. При холодном натронном процессе щепа обрабатывается в течение 1—2 час. при т-ре $\sim$ 0° р-ром, содержащим 25—75 *г* NaOH в *л*. Указан расход энергии на 1 *т* готового волокна: при последующей механич. обработке сульфатной, нейтр. сульфитной и щел. массы. Отбелка массы производится по любому из обычных способов. Расход хлора на отбелку составляет 12—20% от веса небеленой массы. Механич. прочность полуцеллюлозы в процентах от прочности обычной сульфитной целлюлозы составляет для небеленой: к продавливанию 50—90; разрыву 90—120; на излом 10—50; соответственно, для беленой 90—120; 100—140; 20—75. М. Н.

11345. **Талловое масло, как побочный продукт сульфатцеллюлозного производства, и его значение как источника смолы для проклейки бумаги.** **Аше-Зандерман** (Tallöl als Nebenprodukt der Sulfatzellstoffindustrie und seine Bedeutung als Harzquelle für Papierleime. Asche W., Sandermann W.), Das Papier, 1953, **7**, № 1—2, 6—12 (нем.)

Приведены способы производства очищ. продуктов из талового масла и соответствующие схемы. Д. Т.

11346. **Мокрое сжигание отработанного щелока.** **Брунес, Ярнберг, Иенсен** (Vad kan det bli av våtförbränning? Brunes Bengt, Järnberg, Torsten, Jönsson Sven-Erik), Svensk papperstidn., 1955, **58**, № 9, 332—345 (швед.; резюме англ., нем.)

Сообщение спец. комитета по утилизации сульфитного щелока, посвященное проблеме мокрого сжигания органич. в-в, подаваемых в виде мокрого шлама или водн. р-ра, без предварительного подсушивания. Рассматриваются схемы установок для мокрого сжигания отработанных щелоков (получаемых при произ-ве полуцеллюлоз, сульфитных и сульфатных целлюлоз, с целью получения пара и электроэнергии и регенерации хим. реагентов), необходимое машинное оборудование, к. п. д., сравнительные достоинства и недостатки метода. Э. Н.

11347. **Агрегаты для сжигания щелоков сульфатноцеллюлозных заводов.** **Вотоупал** (Regenerační kotelny v sulfátových celuloskách. Votoupal Josef), Papir a celulosa, 1955, **10**, № 8, 148—149 (чеш.; резюме русс.)

Отмечено важное значение агрегатов для сжигания сульфатных щелоков в целях их регенерации и приведен расчет необходимого числа этих агрегатов на заводах. А. Х.

11348. **Трудности при получении ванилина из сульфитных щелоков (критические выводы и перспективы).** **Кюршнер** (Schwirigkeiten bei der Vanillindarstellung aus Sulfitablaugen (Kritische Zusammenfassung und Ausblick). Kürschner Karl), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, **5**, № 12, 527—540 (нем.)

Обзор по вопросу получения ванилина из сульфитных щелоков. Библ. 109 назв. Т. И.

11349. **Современное производство целлюлозы из соломы.** **Табб** (Fabrication moderne de la pate de paille. Tabb C. B.), Papeterie, 1953, **75**, № 1, 17, 19, 21, 23, 24 (франц.)

11350. **Карбоксильные группы в целлюлозе.** **Козмал, Скалицкий** (Karboxylové skupiny v celulose. Kozmál F., Skalický Č.), Papir a celulosa, 1954, № 12, 251—254 (чеш.; резюме русс.)

При определении содержания COOH-групп в целлюлозе (I) с помощью $CaCl_2$ 2 *г* I смешивают с водой, отжимают на фильтре из стеклянной ваты, выдерживают 5 мин. с 100 *мл* 0,1 н. HCl, отфильтровывают (через тот же фильтр) и промывают до тех пор, пока величина pH промывных вод сравняется с pH свежей воды, отжимают и переносят в колбу с 40 *мл* нейтрализованного (по фенолфталеину) р-ра 5,6 *г/л* $CaCl_2$ и оттитровывают 0,1 н. или 0,01 н. NaOH. Содержание COOH-групп можно выражать либо в процентах к I, либо колвом элементарных звеньев I на одну группу COOH. Найдено, что при отбелке I хлорной водой содержание COOH-групп увеличивается против исходного, однако при повышении конц-ии Cl_2 дальнейшего увеличения содержания COOH-групп не наблюдается; содержание COOH в исходной I 0,067%, при отбелке с 2,1% Cl_2 0,124%, с 6,6% Cl_2 0.127%. При отбелке I белильной известью (0,25% активного Cl_2 на 1 *л*); содержание COOH при обработке при обыкновенной т-ре $\sim$ 0,246% при повышенной т-ре $\sim$ 0,199%. Уменьшение кол-ва COOH-групп при повышенной т-ре объясняется частичным декарбоксилированием I. Л. П.

11351. **К определению гемицеллюлоз.** **Ямбрих, Пиклер, Байзова** (Příspevek k stanoveniu hemicelulóz. Jambrich M., Pikler A., Bajzová A.), Chem. zvesti, 1955, **9**, № 4, 243—254 (словац.; резюме русс., нем.)

Изучены два метода определения кон-ции гемицеллюлоз в щелоках: колориметрич. и поляриметрич. Установлена применимость обоих методов, но поляриметрич. метод оказался более скорым. Показано, что мономеры переходят в диализированный щелок и вращают плоскость поляризованного света вправо. Эти данные могут быть использованы для быстрого производственного контроля диализоаппаратов. А. Х.

11352. **Скорый метод определения содержания едкого натра и сернистого натрия в черных сульфатных щелоках в процессе варки.** **Финкель** (Metodă rapidă de determinare a hidroxidului şi sulfurii de sodiu în leşia neagră sulfat, în timpul fierberii. Finkel M.), Ind. lemn. celul. şi hîrt., 1954, № 7, 262—267 (рум.; резюме русс.)

Приводятся результаты проверки методов определения содержания NaOH и Na_2S в рабочих щелоках для контроля варки целлюлозы сульфатным способом. Показано, что из всех проверенных методов (титрование NaOH и Na_2S HCl к-той, титрование Na_2S иодом, иодом после осаждения в виде ZnS, аммиачным р-ром $Zn(NO_3)_2$, р-ром $AgNO_3$, HCl к-той в присутствии формальдегида) первые три метода требуют предварительного осаждения органич. примесей $BaCl_2$. Удовлетворительные результаты дает только метод Подрешетникова-Викторова, заключающийся в титровании Na_2S HCl к-той с формальдегидом, после осаждения органич. примесей $BaCl_2$ и центрифугирования осадка. Определение занимает 3—4 мин., относительная погрешность не превышает 4%. Г. М.

11353. **О работе исследовательского института бумажной и полиграфической промышленности.** **Вамош** (A papir-és nyomdaipari kutatóintézet munkájáról. Vámos György), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 4, 106—108 (венг.)

11354. **Производственная мощность и возможности ее использования в бумажной промышленности.**

Генци, Катона (Kapacitás és kapacitáskihasználhatóság a papirgyártóiparban. Gönczy Sándor, Katona József), Papir és nyomdatechn., 1953, 5, № 5, 126—128; № 7, 203—208; № 9—10, 269—272 (венг.)

11355. **Влияние влажности древесины на качество древесной массы. Бялоблоцкий** (Wpływ wilgotności drewna na jakość ścieru gazetowego. Białobłocki Bolesław), Przegl. papiern., 1955, 11, № 4, 100—108 (польск.; резюме русс., англ.)

В результате заводских опытов по истиранию древесины с разной влажностью (воздушно-сухой, с 30%-ной и 80%-ной влажностью) установлено, что из древесины с большой влажностью (или свежесрубленной) получается древесная масса, пригодная для быстроходных машин, так как она хорошо обезвоживается, содержит много длинных волокон и мелочи с большим кол-вом слизи, что позволяет получить бумажное полотно с большой прочностью во влажном состоянии во время перехода его с сетки в прессы. А. Х.

11356. **Движение волокна и флокуляция. Мейсон** (Fibre motions and floccation. Mason S. G.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, 55, № 13, 96—102 (англ.)

Скорость и характер движения волокна в потоке бумажной массы на сетке бумагоделательной машины оказывают большое влияние на явление флокуляции волокна. Аггрегирование волокна с образованием флокул получается как результат несколько усложненного характера движения волокна в силу большой его гибкости. Свивание волокон является началом флокуляции, наблюдаемой в массных потоках. Столкновение частиц круглой или цилиндрич. формы (наполнитель, обрывки волокна) также сопровождается аггрегированием последних, но устойчивость таких укрупненных частиц почти полностью зависит от скорости движения массных потоков. Замедленное движение массы способствует образованию и устойчивости флокул такого типа. Приведен прибор и методы для определения скорости и характера движения волокон в потоке массы. М. Б.

11357. **Сопротивление целлюлозных масс фильтрации. Ингмансон, Уитни** (The filtration resistance of pulp slurries. Ingmanson W. L., Whitney Roy P.), Tappi, 1954, 37, № 11, 523—534 (англ.)

Исследование уд. сопротивления целлюлозных масс различных характеристик обезвоживанию показало, что динамика удаления воды из бумажного полотна зависит от вида волокна и степени его разработки. Между сопротивлением массы фильтрации, эффективным уд. объемом ее и уд. поверхностью волокна имеется определенная зависимость, изменяющаяся при изменении условий фильтрации. Уд. сопротивление фильтрации может характеризовать поведение массы на сетке машины. Освещены методы исследований и расчета уд. сопротивления фильтрации. М. Б.

11358. **О смоляных затруднениях в целлюлозно-бумажной промышленности. Талмуд С. Л., Деревягина В. П., Иоффина Э. М., Карпова К. И.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1955, № 3, 97—103

Приведен баланс смолы в целлюлозном произ-ве. На каждые 100 ч. смолы, поступающей из котла, в произво возвращается с оборотными водами и с массой 56,5 ч. (из них 61,5% с волоконом оборотных вод и оборотной массой и 38,5% — с водой оборотных вод и массы); таким образом, обессмоливание оборотных вод могло бы явиться эффективным методом снижения смолистости целлюлозы. Для борьбы с высокой смолистостью целлюлозы также необходим более полный отбор сульфитного щелока из варочного котла и применение для вымывки горячей воды (100°). При наличии смолоотделителей Ларина 44,6% от общего кол-ва смолы уходит со сточными водами, 24,7% — с отходами очистной аппаратуры и 30,7% — с целлюлозой после отбелки. Л. Г.

11359. **Регенерация волокна из бумажной макулатуры, содержащей битумы. Мерлау** (Die Regenerierung von bitumenhaltigem Altpapier. Merlau O.), Das Papier, 1953, 7, № 3—4, 61—62 (нем.)

11360. **Влияние растворенных в полуфабрикатах окисляемых органических веществ на проклейку бумаги. Тумбин П. А.**, Бум. пром-сть, 1955, № 6, 23—25

Для устранения причин, отрицательно влияющих на проклейку бумаги, рекомендуется не завышать содержание древесной массы в композиции бумаги, тщательно промывать беленую и небеленую целлюлозу и древесную массу; ввести норму окисляемости воды, отжимаемой из полуфабриката, и разработать единую методику определения окисляемости; производственную воду с высокой окисляемостью и цветностью подвергать коагуляции сернокислым глиноземом, а для клееных видов бумаги и подщелачивать ее. Л. М.

11361. **Введение в бумажную массу ролла фенольных смол в сочетании с каучуком. Часть I. Кревский. Стиннетт** (The beater addition of phenolic-rubber combination. Part I. Krajewski R., Stannet V.), Tappi, 1954, 37, № 10, 455—459 (англ.)

Введение в бумажно-массный ролл смеси фенолформальдегидной смолы (I) с сополимерным каучуком, напр. бутадиенакрилонитрильным (II), способствует повышению механич. свойств бумаги (из древесины хвойных пород) во влажном и сухом состоянии в большей степени, чем введение этих компонентов каждого в отдельности. Опыты проводили с I в эмульсии (с 40,1% твердых в-в, считая на высушенную в термостате массу) или в водн. р-ре (с 61,5% твердых в-в). II брали в виде 38,3%—34,3%-ного латекса. Смеси прибавляли в ролл в виде эмульсии, после 5 мин. размешивания смолу осаждали тонкой струей 4%-ного р-ра сернокислого глинозема до pH 4, 5. Соотношения II и I в смеси менялись. Ручным отливом получали бумагу, которую вулканизовали нагреванием. Тепловая обработка понижала содержание влаги, улучшала соприкосновение смолы с волокнами и отверждение на них смолы. Перед испытанием бумагу кондиционировали в течение 24 час при 25°, при 50% относительной влажности. Сопротивление продавливанию бумаги в сухом состоянии достигает максимума при нагреве бумаги около 120°. Максимальное сопротивление разрыву бумаги в сухом виде достигается при 180° (в течение 8 мин.), но такая т-ра слишком высока. Улучшение сопротивления продавливанию бумаги в сухом виде достигается при введении I и II в равных кол-вах; применяется водорастворимая I одностадийной обработки. Увеличение содержания в II акрилонитрила дает значительное улучшение результатов. При удлинении размола эффект действия добавляемой смеси I и II понижается. Прибавление смолы в сочетании с каучуком затрудняет размол и ухудшает обезвоживание массы. М. Л.

11362. **Задачи при установлении рациональной спецификации для бумаги. Мараскьюло, Паско** (Problems in determining rational specifications for paper. Marascuilo Leonard, Pascoe T.A.), Tappi, 1955, 38, № 3, 166—168 (англ.)

11363. **Силикат натрия и влияние его модуля и удельного веса на работу гофрировальной машины. Ландер** (Silicate of soda an the relation of its ratio and specific gravity to corrugator performance. Lan-

der I. G.), Paper Mill News, 1953, **76**, № 49, 72, 74 (англ.)

Обсуждается влияние соотношения в силикате натрия, Na_2O и SiO_2, а также конц-ии силиката натрия, применяемого для склеивания слоев гофрированного картона, на скорость гофрировальной машины. Освещена организация контроля за этими показателями на ф-ке, вырабатывающей ящики из гофрированного картона. В практике произ-ва гофрированного картона применяется силикат натрия (жидкое стекло) с модулем (Na_2O : SiO_2) 1 : 3,22—3.4. Скорость гофрировальной машины достигает ~ 120—150 *м/мин.* и обусловливается не только качеством жидкого стекла, но и состоянием оборудования, давлением используемого на сушку пара, требованиями к качеству картона и другими производственными условиями. М. Б.

11364. **Новое в применении нефтепродуктов в бумажной промышленности.** Камблад (Some developments in petroleum derivatives. Kumblad W. S.), Paper Mill News, 1953, **76**, № 49, 110, 112 (англ.)

Исследование природы и свойств восков и парафинов позволило улучшить состав покрытий для бумажной молочной тары и упаковки. Установлены новые требования и расширена характеристика свойств микрокристаллич. восков по пенетрации при повышенных т-рах. По данным некоторых бумажных ф-к, добавка эмульгированного ароматич. р-рителя при сульфатной варке уменьшает потери, дает более светлую обессмоленную массу и ускоряет варку. Нефтяной продукт применяется также для устранения вспенивания при очистке сточных вод. Н. С.

11365. **Простые базальты в нашей бумажной промышленности.** Соуседик (Porešní čediče v našem papírenském průmyslu. Sousedík Stanislav), Papír a celulosa, 1955, **10**, № 8, 157—158 (чеш.; резюме русс.)

Освещены вопросы использования местных горных пород для произ-ва базальтовых ножей для барабанов роллов. Рассмотрены физ. характеристики чешских базальтов, установленные Чехословацкой академией наук, французских и немецких базальтов, которые используются для этих целей. Разбираются также аналогичные данные советских ученых. А. Х.

11366. **Новые тенденции в конструировании бумажных машин.** Лапинский (Nowe tendencje w budowie maszyn papierniczych. Łapiński Józef), Przegl. papiern., 1953, **9**, № 1, 4—12 (польск.; резюме русс., англ.)

Характерным для современного направления в конструировании бумажных машин является стремление повысить их рабочие скорости, что успешно решается специализацией машин (выработка одного сорта бумаги) и автоматизацией их работы. В качестве максим. экономически целесообразной скорости указывается 480—500 *м/мин*. Увеличение ширины машины, типичное для тридцатых годов, признано нецелесообразным. Большое внимание уделяется усовершенствованию конструкции сеток и вакуумных устройств. Для увеличения производительности машины стремятся к применению массы пониженной жирности, при отливке применяют т-ру до 40°. Л. П.

11367. **Новые пути конструирования химической аппаратуры для целлюлозных заводов.** Бицан (Nové směry konstrukce chemických zařízení pro celulosky. Bican Jaromír), Papír a celulosa, 1954, **9**, № 12, 256—258 (чеш.; резюме русс.)

Аппаратуру для целлюлозной пром-сти, работающую под давлением в сильно агрессивных средах, до последнего времени изготовляли из толстолистовой (8—10 *мм*) высоколегированной хромоникелевой стали 17246. В 1955 г. в Чехословакии налаживается выпуск ряда аппаратов такого назначения для целлюлозных з-дов из котельной стали, платированной 2 *мм* той же хромоникелевой стали. Приведены эскизы сварки и сопряжения платированных листов при разной их толщине. Л. П.

11368. **Определение влагоустойчивых типов бумаги.** Полес (Riconoscimento di alcune carte resistenti ad umido. Poles Guerrando), Ind cartor, 1955, **9**, № 1, 1—5 (итал.)

Бумага, обработанная меламиноформальдегидной смолой, в отличие от бумаг, обработанных мочевиноформальдегидной, при вымачивании в 1—2%-ном р-ре пикриновой к-ты при 80—90° имеет после промывки яркожелтый цвет, а мочевинная, если и окрашивается, то слабо. Приводится таблица для определения других сортов влагоустойчивой бумаги: растительного пергамента, желатиноформальдегидной, казеиноформальдегидной и полиаминовой бумаги. З. Б.

11369. **Лабораторное испытание действия высокой влажности на контейнеры.** Зуси (Laboratory testing of effect of high humidity on containers. Zusi Charles J.), Tappi, 1954, **37**, № 6, 173A—175A (англ.)

Доклад о проведении испытаний действия высокой влажности на прочность ящиков из гофрированной бумаги или картона, предназначенных для хранения и перевозки фруктов, овощей и других пищевых продуктов. При испытаниях особое внимание должно обращаться на изменение как относительной, так и абс. влажности и на явления гистерезиса. Н. Р.

11370 К. **Химия зеленого золота (Лесохимия).** Розен Б. Архангельск, Книгоиздат, 1955, 116 стр. с илл., 3 р. 35 к.

11371 Д. **Исследование гидролиза целлюлозы, ксилана и их метильных производных.** Ясинскас Л. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии и хим. технол. АН ЛитССР, Вильнюс, 1955

11372 П. **Способ пропитки дерева.** Прожиль (Puiden impregnoimismenetalmä. Progil S. A.) [Pechiney Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiques]. Фин. пат. 27509, 10.02.55

Патентуется пропитка древесины р-рами полихлорфенолятов. Эти р-ры, кроме того, содержат щел. соли фосфорных к-т. Р-ры этих солей имеют щел. реакцию. М. Т.

11373 П. **Масса из древесной коры.** Лааксонен (Impreknoitu puunkuorimassa. Laaksonen Teuvo). Фин. пат. 27280, 11.10.54

Освобожденная от избытка воды кора при т-ре >100° замешивается с битумом, сосновой смолой или аналогичным в-вом в варочном котле при атмосферном давлении. Смесь перемешивается, так как наблюдается вспенивание. Полученная масса является хорошим изоляционным материалом. М. Т.

11374 П. **Способ перевода целлюлозы в слегка деструктированный препарат, состоящий из неслипающихся частиц** (Verfahren zur Überführung von Cellulose in ein aus sich nicht zusammenballenden Partikeln aus leicht abgebauter Cellulose bestehendes Product) [N. V. Onderzoekingstituut Research]. Швейц. пат. 2947334, 16.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 33, 7545 (нем.)]

Целлюлозу, напр. в виде ваты, с содержанием влаги оптимально не более 10% (и не более 35%) растирают в фрикционных вальцах, с расстоянием между валами не более 0,02—0,05 *мм*. При этом целлюлоза легко распадается на частицы, которые можно размолоть и использовать для приготовления сложных и простых эфиров. Е. К.

11375 П. **Экстракция нитроцеллюлозы из нитрующих растворов.** Литкенхаус (Extratcion of nitro-

cellulose from nitrating solution. Litkenhous Edward E.) [Tennessee Products Corp.]. Канад. пат. 493575, 9.06.53

В процессе получения нитроцеллюлозы, содержащей значительные кол-ва нитрующих в-в, нитроцеллюлоза обрабатывается нитропарафиновыми углеводородами, растворяющими ее, напр., мононитропропаном или нитрометаном, а также смесью нитропарафиновых углеводородов с хлоропроизводными или серусодержащими соединениями жирного ряда, эфирами, насыщ. углеводородами с открытой цепью или циклич., ароматич. нитросоединениями, уайт-спиритом или смесью этих соединений. Кол-во жидкого нитропарафинового углеводорода в смеси 25—95 вес. ч., добавляемого р-рителя 75—5 вес. ч., Н. Р.

11376 П. Отбеливаемая целлюлоза. Танака (Bleachable pulp. Tanaka Ichiro). Япон. пат. 2101, 21.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 2072 (англ.)]

Целлюлозный материал суспендируется в сетчатом барабане (сетка 50 меш) в электролите, содержащем NH_4, щел. металл или карбонат (или бикарбонат) щел.-зем. металла и небольшое кол-во соответствующего хлорида. Суспензия подвергается электролизу пропусканием постоянного тока, полученного выпрямлением переменного тока. М. Б.

11377 П. Способ деметилирования лигнина. Кальб, Швингхаммер, Вейссауэр (Verfahren zur Demethylierung von Ligninstoffen. Kalb Ludwig, Schwinghammer Anton, Weissauer Hermann). Пат. ГФР 899655, 14.12.53 [Chem. Zbl, 1954, **125**, № 9, 2097 (нем.)]

Выделенный из еловой или буковой древесины кислотный лигнин или лигносульфонат натрия нагревается с крепкими минер. к-тами (HBr, HCl) при 120—150°, в присутствии PH_3 или смесей, или соединений, его образующих (белый P, галоидопроизводные фосфония, фосфористая к-та). Получается желтовато-серый порошок, дающий с кипящей водой сильно пенящуюся эмульсию, не растворимый в холодной воде, очень легко растворимый в водн. щелочах, также в спирте, но не в эфире. Применение — в качестве дубителя. Л. Г.

11378 П. Метод разделения таллового масла на жирные и смоляные кислоты. Сиссон, Кол, Крамбейн (Method of separating tall oil into a fatty acid product and a rosin acid product. Sisson Edmond F., Cole Richard F., Krumbein Jacob P.) [New-port Industries, Inc.]. Пат. США 2688590, 7.09.54

Патентуется процесс выделения жирных к-т из очищ. таллового масла, содержащего жирные к-ты (ЖК), смоляные к-ты (СК) и неомыляемые; приводится аппаратурная схема. Талловое масло, предварительно нагретое в отсутствие р-рителя до т-ры ниже т-ры разложения СК, вводят в зону испарения, где при т-ре $<260°$ и под давл. < 5 *мм*, отделяют фракцию нижекипящих компонентов (богатую ЖК) от жидкого остатка, богатого СК. Фракция, богатая ЖК, рециркулирует через зоны предварительного нагрева, испарения и конденсации, пока не будет достигнуто содержание 85% ЖК. Затем нагревают эту фракцию и вводят в зону фракционирования в точке между исчерпывающей и ректификационной частью, где удаляется фракция, богатая неомыляемыми под давл. < 20 *мм* в исчерпывающей части и < 5 *мм* в ректификационной. Часть жидкой фракции, богатой ЖК, из исчерпывающей части рециркулирует через зону нагрева при т-ре 260° и под давл. < 5 *мм* снова в исчерпывающую часть. Остаток жидкой фракции, богатой ЖК, вводят в зону уменьшенного давления, где при т-ре $< 260°$ и под давл. < 5 *мм* испаряют ЖК и конденсируют их пары с целью получения продукта, содержащего не менее 95% ЖК. В. В.

11379 П. Процесс обработки током газа бумаги или аналогичных продуктов после влажной обработки, пригодный особенно для сушки окрашенной бумаги и аппарат для работы по этому методу. Дунглер (Procédé de traitement par un fluide gazeux du papier ou d'autres produits similaires après un traitement humide, notamment pour le séchage du papier peint, et machine pour la mise en oeuvre de ce procédé. Dungler Julien). Швейц. пат. 287535, 1.04.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6, 1409 (нем.)]

Для обработки бумаги и аналогичных продуктов в целях сушки газ или перегретый пар смешивается с воздухом, разделяется на отдельные струи, имеющие большую скорость, и отвесно подается на поверхность полотна, прижимая его к носителю. Н. Р.

11380 П. Состав покрытия для бумаги (Paper and coating composition therefor) [National Cash Register Co.]. Англ. пат. 710597, 16.04.54 [World's Paper Trade Review, 1954, **142**, № 7, 553 (англ.)]

Состав покрытия для бумаги включает атапульгит, силикат натрия или калия и тарекс в качестве связующего. Н. С.

11381 П. Высокопрочная бумага и способ ее получения. Каст (High-strength paper and method of making. Kast Richard P.). Пат. США 2653870, 29.09.53

Патентуется способ получения бумажного продукта, состоящего из $\sim$ 85% коротких волокон древесной целлюлозы и из 15% длинных волокон манильской пеньки; в качестве связующего в-ва применяется латекс. Короткие волокна целлюлозы состоят в основном из волокон одинаковых по длине и фракции волокон длиною около 25.5 *мм*, длинноволокнистая масса состоит из волокон такой же длины, но диаметр их больше, чем у короткого волокна. Волокнистая масса, связываясь латексом, образует бумагу, характеризующуюся прочностью значительно более высокой, чем обычная бумага. Л. М.

11382 П. Способ производства прозрачной бумаги. Пармантье (Process of transparentizing paper. Sealing composition for transparentized paper. Parmentier Robert R.). Пат. СП!А 2646363, 2646369, 21.07.53

Способ произ-ва прозрачной бумаги состоит, по пат. 2646369, в последовательной обработке бумаги двумя составами. Первый состав содержит (в об. %) 10—35 минер. масла с т-рой кипения в пределе т-ры кипения смазочных масел, 4—10 бензола, толуола или ксилола и 55—80 CCl_4. Второй состав (одинаковый в двух патентах) состоит (в об. %) из 2—6 парафина с т. пл. 46—49°, 31—47 газолиновой фракции и 47—47 CCl_4. М. Ш.

11383 П. Методы и средства для получения видимых знаков на бумаге для регистрирующих приборов (Methods and means for producing visible marks on a recording medium) [Standard Telephones and Cables, Ltd]. Англ. пат. 711607, 7.07.54 [World's paper Trade Reviev, 1954, **142**, № 7, 554 (англ.)]

Бумага для регистрирующих приборов содержит PbS_2O_3, комплексный тиосульфат Na—Pb, HgS, Hg_2O или HgO. Л. М.

11384 П. Клей для проклейки бумаги и метод его приготовления. Прескотт (Sized paper product, size and method of making the same. Psescott Charles J., Jr) [Bennett Inc.]. Пат. США 2693424, 2.11.54

Метод приготовления кислотоустойчивого, не содержащего мыла клея состоит в образовании эмульсии типа масло в воде с pH$\sim$4,5—5,5 путем введения в отра-

ботанный сульфитный щелок термопластичного парафина и природной смолы в расплавленном состоянии. Л. М.

11385 П. **Клей для проклейки бумаги. Вильсон, Бамп** (Sizing paper and product. Wilson William S., Bump Albert H) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. 2684300, 20.07.54

Клей для проклейки бумаги содержит 0,25—4% канифоли, 1—5% $Al_2(SO_4)_3$ (к весу волокна) и 20—50% (к весу канифоли) продукта р-ции 1 моля канифоли и ~ 1/4 — 1 моля малеиновой, фумаровой, итаконовой или цитраконовой к-т или их ангидридов. Л. М.

11386 П. **Способ получения моющейся окрашенной бумаги** (Procédé de fabrication de papiers peints lavables et papiers obtenus par ce procédé) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1043307, 9.11.53 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 7, 579 (франц.)]

На бумагу наносят тонким слоем водн. дисперсию поливинилового эфира органич. к-ты, не растворимой в воде. Водн. фаза дисперсии содержит водорастворимый, отверждающийся продукт конденсации CH_2O с аминотриазином, в котором триазиновое ядро содержит не менее двух первичных аминогрупп и кислый катализатор. Затем обработанный материал сушат и отверждают. Н. А.

11387 П. **Аппарат для непрерывной варки целлюлозы. Рихтер** (Apparatus for heating and controlling the temperature of a continuously operating cellulose digester. Richter Johan Christoffer Fredrik Carl). Пат. США 2695232, 23.11.54

В вертикальном автоклаве волокнистый материал смешивается с варочной жидкостью, медленно и непрерывно поступающей сверху вниз, и нагревается в зоне короткой сравнительно с длиной автоклава. В автоклаве имеется цилиндрич. сетка, прикрепленная к стенке автоклава для просасывания варочной жидкости в основном радикально от центра к периферии в обогревающей зоне, и труба, расположенная по продольной оси автоклава, от его верха к обогревающей зоне, благодаря чему варочная жидкость возвращается к центру обогревающей зоны. Труба закрепляется только вверху автоклава. А. П.

11388 П. **Способ изготовления упаковочного материала, не обладающего запахом и вкусом и не пропускающего запахов и (или) водяного пара. Шоппмейер** (Verfahren zur Herstellung von aroma-und (oder) wasserdampfdichten, geruch-und geschmackfreien Verpackungsstoffen. Schoppmeyer Werner) [Heinrich Nicolaus G. m. b. H.]. Австр. пат. 177259, 11.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8938 (нем.)]

На бумагу, картон, пергамент или металлич. фольгу наносится не содержащий пластификаторов сухой порошок поливинилхлорида; при непрерывном нагревании под давлением поливинилхлорид соединяется с носителем в однородную пленку. Два или большее число полотнищ могут быть совмещены. Н. Р.

См. также: 10014—10016, 10025, 10159, 10163, 10591, 10592, 11125, 11209, 11227, 11238, 11273, 11402, 11708, 11710, 11749; 3606, 3608, 3609

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

11389. **Волокна и вспомогательные средства. Сагар** (Fibres and processing aids. Sagar H.), J. Text. Inst., 1954, **45**, № 5, P206—P216 (англ.)

Рассматривается вопрос об уменьшении электризуемости синтетич. волокон. Описаны вспомогательные средства, применяемые для улучшения перерабатывающей способности синтетич. волокон и их смесей с хлопком, вискозным и ацетатным штапельным волокнами. П. Ч.

11390. **Влияние характера осадителя на прядомость раствора поливинилхлорида. Мори, Фукуми** (ポリ鹽化ビニル溶液の凝固性とその紡糸性との關係に就いて. 森昇,福味幸司),纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, **9**, № 8, 384—386 (япон.; резюме англ.)

При помощи различных методов исследовалась коагулирующая способность различных осадителей (CH_3OH, CH_3COOH, смеси CH_3COOH и H_2O, CH_3OH и H_2O), приготовленные в соотношении 1 : 1) и скорость коагуляции р-ра поливинилхлорида в циклогексаноне. Обсуждается зависимость между характером осадителя и прядомостью р-ра при формовании волокна по мокрому методу. Ю. В.

11391. **Обработка волокна из поливинилового спирта диизоцианатами. Часть 2. Условия обработки. Часть 3. Влияние обработки на механические свойства волокна. Кувамура, Нэгиси** (ポリビニルアルコールのイソシアナート處理に關する研究．第 2 報. PVA 纖維とテトラナチレンジイソシアナートの附加反應. 第 3 報. PVA 纖維のテトラメチレンジイソシアナート處理による引張り強伸度の變化について． 桑村常彦,根岸道治），纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 4, 202—209 (япон.; резюме англ.)

Часть 2. Изучались условия обработки волокна из поливинилового спирта тетраметилендиизоцианатом (I). Волокно, предварительно набухшее на холоду в воде, метаноле или смеси метанол-вода, обрабатывалось при ~20° в запаянной трубке I, взятом в кол-ве 0,2—8 молей на 100 элементарных звеньев поливинилового спирта. При этом большое значение имеет степень набухания волокна и характер среды (бензол, диоксан, пиридин или их смеси). Наиболее подходящей средой для обработки волокна I является пиридин. При рентгеноскопич. исследованиях волокна, обработанного I, политетраметиленуретаны не обнаружены.

Часть 3. Исследовалось влияние кол-ва I на прочность и удлинение обработанного волокна. Найдена закономерность, подобная изменению свойств каучука при вулканизации серой, что объясняется, повидимому, образованием поперечных диуретановых связей между молекулами поливинилового спирта. Кол-во поперечных связей увеличивается при увеличении степени набухания волокна и увеличинии кол-ва I при обработке. Обработка улучшает механич. свойства волокна и его устойчивость к действию горячей воды. Ю. В.

11392. **Исследование физических свойств синтетических волокон. Вивиани, Грациано** (Recherches sur les propriétés physiques des fibres synthétiques. Viviani E., Graziano L.), Rayonne et fibres synthét., 1954, **10**, № 9, 67, 69, 71, 73, 75, 77, 78 (франц.)

Описан динамометр, приспособленный для получения кривых «нагрузка-удлинение» для невытянутых полиамидных волокон. Получена кривая для невытянутого моноволокна перлон 15 денье. Описан также прибор, созданный для определения упругих свойств волокон. С. Б.

11393. **Влияние повторных деформаций при кручении монофиламентов найлона на коэффициент преломления. Вегт, Исингс** (The influence of repeated torsional deformations on the birefringence of nylon monofilaments. Vegt A. K. van der, Isings J.), Text. Res. J., 1954, **24**, № 9, 862 (англ.)

Сконструирован аппарат для изучения оптических свойств волокон найлона (длиной 1 *мм*) при определении усталостной прочности при кручении. По изменению коэфф. преломления до и после этих испытаний можно сделать вывод о структуре волокна. На некоторых участках волокна коэфф. преломления после испытания не изменяется, а на других — резко уменьшается. Деструктирующее действие повторных деформаций при кручении выявляется на участках волокна с меньшей степенью ориентации. Таким образом, по оптическим свойствам волокна можно предсказать возможные точки разрыва. П. Ч.

11394. Исследование влияния химических реагентов на изменение физических свойств волокон винилон и амилан. (II). Продольное набухание, прочность и удлинение волокон в растворе фенола. Судзуки, Уэниси, Нарита (ビニロン及びアミランに及ぼす藥品の影響に關する研究. 第2報. フエノル溶液中の縦膨潤度と強伸度について. 鈴木明，上西純泰，成田時治(，繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1954, **10**, № 9, 418—422 (япон.)

Показано, что после обработки волокна винилон р-рами C_6H_5OH с конц-ией>2,5% происходит усадка волокна и быстрое падение крепости при всех т-рах; для волокна амилан эти изменения наблюдаются при конц-ии $C_6H_5OH_7 \sim 1,5\%$. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 27870 П. Ч.

11395. Волокно из поливинилхлорида. III. Влияние степени вытягивания на механические свойства волокна. IV Влияние степени вытягивания на усадку волокна при повышенных температурах. Ёсиока (ポリ鹽化ビニール繊維の製造. 第3報. 繊維の延伸による力學的性質の變化. 第4報. 繊維の熱收縮に對する延伸の影響. 吉岡民雄), 繊維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 5, 230 — 235 (япон.; резюме англ.)

Сообщение III. Исследованы мех. свойства волокна, сформованного из 12%-ного р-ра поливинилхлорида в тетрагидрофуране в водн. прядильной ванне и вытянутого в различной степени (до 500%) в горячей воде при 70 ±2,5°. При вытягивании волокна в интервалах 100—250 и 300—500% прочность его в *г* почти не меняется и составляет, соответственно, 2,3 и 3,3 *г*. При вытягивании волокна уменьшаются денье волокна и отношения: прочность с узлом к обычной прочности, удлинение в мокром состоянии к удлинению в сухом состоянии; прочность волокна в *г/денье* повышается. При вытягивании более чем на 300 % прочность волокна с узлом уменьшается. При вытягивании более чем на 350% волокно не теряет прочности в мокром состоянии.

Сообщение IV. Усадка волокна, вытянутого в различной степени, исследовалась при 30—130°. С повышением т-ры увеличивается усадка волокна. Наибольшая усадка волокна происходит при т-ре, близкой к т-ре перехода второго рода для поливинилхлорида. Усадка волокна при данной т-ре тем выше, чем сильней вытянуто волокно, однако при вытяжках более 400% усадка снижается. Ю. В.

11396. Синтетические волокна — свойства и качественные реакции под микроскопом. Бобет (Synthetische Faserstoffe-Eigenschaften und mikroskopische Erkennungsreaktionen. Bobeth Wolfgang), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, 5, № 3, 115—130 (нем.)

11397. Применение вискозиметрического метода для контроля качества вискозного сырья и тканей. Енькова Р. В., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та шелк. пром-сти, 1954, 39—59

Рекомендуется вискозиметрич. метод определения качества вискозного шелка. Определяют уд. вязкость 0,5%-ных медноаммиачных р-ров в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,5—0,7 *мм* по методике Фридлянд. Уд. вязкость этих р-ров для отечественного вискозного шелка разных з-дов колеблется в пределах 1,2 — 1,3, импортного отбеленного шелка 1,1—1,2. Показатели уд. вязкости соответствуют показателям физ.-мех. испытаний. Вискозиметрич. метод целесообразно применять и для контроля качества изделий из вискозного волокна. П. Ч.

11398 П. Сополимеры акрилонитрила и аллилового спирта, пригодные для формования волокна. Крессуэл (Spinning solutions comprising an acrylonitrile—allyl alcohol copolymer. Cresswell Arthur) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2644803, 7.07.53

Сополимеры акрилонитрила и аллилового спирта, содержащие по весу 0,6—7% последнего и имеющие мол. в. 54 000—200 000, могут быть использованы для формования волокна из раствора. Ю. В.

11399 П. Получение окрашиваемых сополимеров акрилонитрила. Хэм (Dyeable copolymers of acrylonitrile. Ham Geokge E.), [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2696483, 7.12.54

Патентуется метод получения окрашиваемых неомыленных сополимеров акрилонитрила, способных к образованию волокон, заключающийся в получении сополимеров акрилонитрила с мономерами общей ф-лы: $H(CH_2)_n C(=CH_2)(CH_2)_m OCOCH(X)R$ (X — атом Cl или Br, R — атом H или алкильный радикал, содержащий до четырех атомов углерода, и *m* и *n* равны 0 или 1, причем $n \not> m$). Сополимеры содержат (в вес. %) 75—98 акрилонитрила и 2—25 другого мономера. Эти сополимеры обрабатываются в р-ре в органич. р-рителях при повышенной т-ре соединениями, имеющими общую ф-лу $R(R')NC(S)NR''(R''')$, где R, R′, R″ и R‴ — алкильные, арильные, аралкильные, циклоалкильные или алкенильные радикалы и по крайней мере один из них — атом водорода. Ю. В.

11400 П. Полимеры, получаемые из ненасыщенных N-замещенных амидов (Polymerization of N-substituted unsaturated amides) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 694911, 29.07.53 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1953, **69**, № 10, 388 (англ.)]

Полимеры, обладающие высоким мол. весом и пригодные для формования волокна из расплава при относительно высоких т-рах, получены путем полимеризации непредельных N-замещенных амидов общей ф-лы $RCH{=}CR'CONHR''$, где R—H, алкильный или арильный радикал; R′—H или CH_3; R″ — углеводородный радикал, связанный с N третичным атомом C, или циклоалкильный радикал, связанный с N вторичным атомом C и имеющий высокую степень молекулярной симметрии. Ю. В.

11401 П. Получение окрашиваемых полимеров. Глюзенкамп, Крейг (Fiber-forming polymers. Gluesenkamp Earl W., Craig Alfred B.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2643992, 30.06.53

Метод получения окрашиваемых полимеров, заключающийся в обработке *трис*-(диметиламидо)-фосфитом сополимера, содержащего по весу не менее 2% мономера общей ф-лы $R{-}OCOCH_2{-}X$, где R—алкенильный (винильный, аллильный, металлильный или изопропенильный) радикал, а X — атом галоида. Для получения окрашиваемых полимеров смесь сополи-

мера, содержащего не менее 80% акрилонитрила, и сополимера, содержащего не менее 20% указанного выше мономера, может быть подвергнута обработке *трис*-(диметиламидо)-фосфитом. Ю. В.

11402 П. **Новые производные целлюлозы и способ их производства** (Nouveaux dérivés hydroxy-alcoylés de la cellulose et leur procédé de fabrication) (American Viscose Corp.]. Франц. пат. 1030587, 15.06.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 937 (франц.)]

Эфиры целлюлозы, растворимые в щелочи и не растворимые в воде, или активированная целлюлоза этерифицируются под давлением и при нагревании, но без катализатора. Таким способом получаются волокна, растворимые в воде, пригодные для получения тканей, из которых они могут быть впоследствии удалены. С. Б.

11403 П. **Получение безводного сульфата натрия в процессе регенерации осадительной ванны. Х и г а н** (Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem Natriumsulfat aus rohem, aus verbrauchten Viskosespinnbädern auskristallisiertem Glaubersalz, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Wiedergewinnung der Spinnbäder. H e g a n H o r a c e J a m e s). [Courtaulds Ztd.] Пат. ГДР 7085, 12.04.54

Сырая глауберовая соль непрерывно направляется в токе насыщ. р-ра Na_2SO_4 через ряд барок, в которых т-ра постепенно поднимается с 12 до 32,5°. При этом глауберовая соль превращается в безводн. сульфат. Р-р и кристаллы глауберовой соли направляются в противотоке, причем образующийся безводн. сульфат насыщает вновь ванну, из которой была выкристаллизована глауберова соль. В последней зоне аппарата выделяется безводн. сульфат, который отстаивается, отделяется, промывается и сушится. Поток жидкости, проходя в противотоке зоны аппарата, вновь поступает на охлаждение и выделяет глауберову соль при охлаждении. Осадительная ванна после упаривания направляется через охладительную зону и затем в аппарат для кристаллизации и выделения безводн. сульфата. Аппарат для кристаллизации и выделения безводн. сульфата состоит из ряда длинных и узких желобов. Приведены схемы работы отдельных частей аппарата. А. П.

11404 П. **Метод получения искусственных волокон с высокой адсорбционной способностью. Т и м м е р м а н с** (Method of preparing highly adsorbent and water absorbent artifical fibres. T i m m e r m a n s F. D.). Англ. пат. 712683, 28.07.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 11, 517 (англ.)]

Волокна с высокой адсорбционной способностью, используемые, напр., для перевязочных материалов, получаются при формовании из прядильных р-ров, содержащих тонкоизмельченный активированный уголь, обработанный щелочеустойчивым эмульгатором. Кол-во активированного угля таково, что за 30 мин. адсорбируется 10% 0,01%-го водн. р-ра метиленовой голубой. А. Я.

11405 П. **Способ придания электропроводности текстильным волокнам** (Fibres textiles présentant une conductivité électrique dans la masse) [Pirelli Soc. per Azioni]. Франц. пат. 1070152, 20.07.54 [Ind. Text., 1954, № 817, 910 (франц.)]

В прядильный р-р вводят диспергированные порошки в-в, обладающих хорошей электропроводностью — окиси металлов, сернистые металлы (напр., сернистая медь), металлич. порошки, сажу. Эти в-ва можно вводить в вискозные, ацетилцеллюлозные волокна, волокна из полиэтилена, полиамидов, стекла, поливиниловых соединений. П. Ч.

11406 П. **Способ прядения полиакрилонитрилов. Ш т у х л и к** (Procédé de filature de polyacrilonitriles. S t u c h l i k R. E. F.) [Sté Rhodiaceta]. Франц. пат. 1024774, 11.04. 53 [Bull. Inst. text. France, 1953, № 42, 130 (франц.)]

В качестве усовершенствования к пат. 913927 предлагается применять следующие температурные условия для прядения р-ров акрилонитрила или сополимеров: в той части, где р-ритель испаряется из волокна 100—200°, в холодной части 50°, а там, где воздух, освобожденный от р-рителя, вновь возвращается к фильере, 100—300° и более. С. Б.

11407 П. **Прядильные растворы сополимеров акрилонитрила в диметилфосфите. Х э м** (Synthetic fiber preparation from solutions of acrylonitrile polymers in dimethyl phosphite. H a m G e o r g e E.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2641585, 9.06.53

Прядильный р-р получают растворением сополимера, содержащего $\geqslant$ 75% акрилонитрила и до 25% другого мономера, в диметилфосфите. Конц-ия сополимера в прядильном р-ре 5—35% от веса раствора. Ю. В.

11408 П. **Способ формования полиакрилонитрилового волокна и пленок. Б р у с о н** (Method of forming filaments, fibres or films. B r u s o n H. A.) [Industrial Rayon Corp.]. Англ. пат. 689248, 25.03.53 [Brit. Plast. Federat. Abstrs, 1953, ser 8, № 5, 339 (англ.)]

Волокна и пленки из полиакрилонитрила получаются при выдавливании прядильной массы в осадительную ванну, содержащую водорастворимые полиалкиленгликоли. А. П.

11409 П. **Усовершенствование прядения растворов полиакрилонитрила. Р о с с е** (Perfectionnement à la filature des solutions de polymères à base d'acrylonitrile. R o s s e t J e a n) [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1027006, 12.05.53 [Bull. Inst. text. France, 1953, № 43, 158 (франц.)]

Патентуется способ устранения корок на поверхности фильер, образующихся при прядении полиакрилонитрила и его сополимеров. Для этой цели рекомендуется смачивать внешнюю поверхность фильеры жидкостью, не растворяющей полимер, с т-рой кипения выше 100°, напр. глицерин (вода, спирты, полиспирты, кетоны, амиды, углеводороды и т. д.). Желательно, чтобы жидкость предварительно нагревалась. С. Б.

11410 П. **Формование волокон из сополимеров акрилонитрила по мокрому способу. Х у п е р, С о л о м о н** (Wet spinning of acrylonitrile polymers. H o o p e r G i l m a n S.) [Industrial Rayon Corp.]. Пат. США 2692185, 19.10.54

Формование непрозрачного волокна по мокрому методу из р-ра сополимера, содержащего по весу не менее 80% акрилонитрила, в этиленкарбонате. Формование производится в водн. прядильную ванну. Сформованное волокно, содержащее не менее 3% воды (от веса сухого волокна), вытягивают, после чего прогревают при 120°, пропуская по спирали. Ю. В.

11411 П. **Синтетические волокна типа поливинилхлорида. Т а н и я м а, И о с и о к а** (Polyvinyl chloride-type synthetic fibers. T a n i y a m a M a s a i c h i, Y o s h i o k a T a m i o) [Toho Rayon Co.]. Япон. пат. 1172, 4.03.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14233 (англ.)]

Раствор поливинилхлорида (15 ч.) в тетрагидрофуране (85 ч.) выпрядается при 60° в ванну с т-рой 15°, содержащую 10 *г/л* $CaCl_2$. Сформованная нить подвергается вытяжке на 150% в воде при 58°. З. Б.

11412 П. **Формование волокна из хлорированного поливинилхлорида. Х а с и м о т о, К а т о** (Vinyl chloride fiber. H a s h i m o t o K e i z o, K a t o S a k u z o) [Imperial Rayon Co.]. Япон. пат. 765, 16.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14233 (англ.)]

14 ч. поливинилхлорида со степенью полимеризации 1400, хлорированного до содержания Cl 67%, растворяют в 85 ч. CH_2Cl_2 при 45—50°. Полученный р-р пря-

дут по сухому способу со скоростью 120 *м/мин* в шахту с т-рой 60—90°; сформованное волокно вытягивают в 8 раз в насыщ. р-ре K_2CO_3 при 120°. Ю. В.

11413 П. Получение волокна из поливинилового спирта. Д р и ш, Х е р б а х (Process for the manufacture of yarns from hydroxylated polyvinyl compounds. D r i s c h N i c o l a s, H e r r b a c h P a u l) [Comptoir des Textiles Artificiels]. Канад. пат. 507752, 30.11.54

Штапельное волокно из поливинилового спирта получается формованием с вытяжкой из водн. р-ра в конц. р-р NaCl. Затем нити без промывки сушатся на паковках, при этом поверхность нитей покрыта солью. При последующей перемотке соль с поверхности нитей удаляется в результате трения о детали машины. Во время перемотки нить подвергается натяжению ~ 1 *г/денье*. Вместо NaCl можно применять конц. р-ры $(NH_4)_2SO_4$. А. П.

11414 П. Формование волокна терилен из расплавов. Х е б е л е р (Process for melt spinning polyethylene terephtalate fibres and yarns. H e b e l e r H. H.) [Du Pont de Nemours and Co., E. I.]. Англ. пат. 712950, 4.08.54 [J. Text. Inst., 1955, **46**, № 2, A66 (англ.)]

Описан способ формования прочных волокон из полиэтилентерефталата с одновременным вытягиванием формованного волокна. Расплавленную при 260—310° массу продавливают через фильтр. Образующиеся нити принимаются со скоростью 2743—4655 *м/мин* и более. Для получения извитости волокна релаксируют в горячей воде (90—100°). При данном способе получения волокна практический верхний предел скорости прядения, выраженный произведением тонины волокна на скорость прядения (денье × *м/мин*) и названный «деньеметрами», не должен быть выше 37480 деньеметров. П. Ч.

11415 П. Увеличение устойчивости найлона к старению под действием света (Compositions comprising nylon) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 689629, 1.04.53 [Skinner's Silk and Rayon Rec., 1953, **27**, № 8, 898, 900 (англ.)]

Небольшие добавки (0,02—0.5%) Al-, Cu-, Mn-солей салициловой и антраниловой к-т к крошке смолы найлон перед плавлением ее значительно увеличивают устойчивость волокна к старению под действием света. Ю. В.

11416 П. Получение высокопрочного вискозного штапельного волокна с достаточно высоким удлинением. К л е й н (Verfahren zur Herstellung von hochfester Zellwolle mit nicht zu niedriger Dehnung aus Viscose unter Verwendung hochprozentiger Schwefelsäurebäder. K l e i n R u d o l f) [Spinnfaser Akt.-Ges.]. Пат. ГФР 916347, 9.08.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 12, 1193 (нем.)]

Формование волокна производится в конц. H_2SO_4. Выходящие из ванны волокна, находящиеся в пластич. состоянии, собираются в виде жгута с общим титром 6000 денье, проходят по воздуху путь в 10 *м* и направляются для дополнительного вытягивания во вторую ванну, содержащую 200 *г/л* H_2SO_4. После этого волокна под тем же натяжением разрезаются на штапельки и промываются в резаном виде. А. П.

11417 П. Получение вискозы. Х о р и э, Т а к а с у к а (Viscose solution. H o r i e T s u y o s h i, T a k a s u k a T o m i o) [Oriental Rayon Co.]. Япон. пат. 572, 2.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14206 (англ.)]

Древесная целлюлоза перемешивается в течение 3 час. при 10° с 4,6-кратным кол-вом 17%-ного NaOH и 1,5% ализаринового масла. Затем добавляется 40% CS_2 от веса целлюлозы и такое же кол-во 3%-ного NaOH. Смесь выдерживается 1 час при 10° и затем 7 час. при 20°. После этого масса разбавляется водой и щелочью до получения р-ра, содержащего 8,3% целлюлозы и 6,8% NaOH. А. П.

11418 П. Способ приготовления вискозы (Procédé de préparation de la viscose) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1027824, 21.05.53. [Bull. Inst. text. France, 1953, № 34, 157 (франц.)]

Патентуется способ приготовления вискозы, пригодной для прядения, дающий возможность использовать полностью всю исходную целлюлозу. Способ заключается в том, что для растворения ксантогената целлюлозы, полученного обычным способом, применяется отжимная щелочь, содержащая гемицеллюлозу. Щелочь для растворения готовится следующим образом: часть отжимной щелочи подвергается диализу и остаток, содержащий гемицеллюлозу, смешивается с другой частью отжимной щелочи. Затем смесь разбавляется до нужной конц-ии и применяется для растворения ксантогената целлюлозы. С. Б.

11419 П. Введение в прядильный раствор тонкодисперсных пигментов. К ё с л и н г е р, Л е м а н (Verfahren zur Herstellung von pigmenthaltigen Kunstfasern und-fäden. K ö s s l i n g e r K a r l, L e h m a n n W a l t e r). Пат. ГДР 7386, 5.06.54

В месильном аппарате типа Вернер-Пфлейдерер замешивается 78 ч. TiO_2 и 20 ч. сульфитных щелоков вместе с 2 ч. конц. аммиака до получения пластичной массы. Можно использовать также вальцы, не производящие измельчения, и другие аппараты, превращающие смесь в пластичное состояние без размола. Добавка аммиака позволяет диспергировать частицы до размеров от 1 до 6 μ (без добавки аммиака в тех же условиях частицы имеют размер до 24 μ). Пластичная масса добавляется в кол-ве 0,1 ч. к 100 ч. вискозы и после короткого перемешивания получается вискоза, пригодная для формования волокна. Вместо двуокиси титана можно в тех же условиях замешать и другие пигменты. А. П.

11420 П. Способ улучшения прядомости вискозных растворов (Verfahren zur Verbesserung der Verspinnbarkeit fon Viscose) [Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H.]. Австр. пат. 177869, 16.03.54 [Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, **32**, № 11, 728 (нем.)]

Для улучшения прядомости вискозных р-ров матирующие в-ва или пигментные красители вводятся в прядильный р-р непосредственно перед прядением или в конце вискозопровода, по которому р-р подается к прядильной машине, или их подают к каждому прядильному месту при интенсивном перемешивании. П. Ч.

11421 П. Получение изделий из вискозы. Р о д ж е р с (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viskose. R o d g e r s M a r c u s D a i y). Пат. ГФР 916205, 5.08.54 [Textil-Praxis, 1954, **9**, № 12, 1193 (нем.)]

Свежесформованные из вискозного р-ра изделия, содержащие еще к-ту, обрабатываются водн. р-рами окислителей, напр. р-ром гипохлорита при pH 6—10, затем промываются и сушатся. Обработка окислителями, промывка и сушка могут быть осуществлены непрерывно на вращающихся цилиндрах. А. П.

11422 П. Получение кератина, растворимого в водных растворах щелочей. Х а п п и, У э р м е л л (Production of artificial protein threads, fibers, filaments, and the like. H a p p e y F r a n k, W o r m e l l R o b e r t L.) [Courtaulds Ltd]. Пат. США 2649357, 18.08.53

Предварительная обработка препаратов кератина для придания им растворимости в водн. р-рах щелочей заключается в окислении кератина H_2O_2 в присутствии сульфата железа и серной, фосфорной или уксусной кислот. Ю. В.

11423 П. Способ получения искусственных белковых волокон из казеина. Уэрмелл (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden durch Verformung von Lösungen von Casein oder ähnlichen Proteinsubstanzen. Wormell Robert Louis) [Courtaulds Ltd]. Пат. ГФР 910950, 18.05.54 [Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, 32, № 11, 728 (нем.)]

Волокна и пленки, полученные из казеина после дубления в водн. р-ре, содержащем низшие жирные к-ты, подвергаются вытяжке, а после сушки — повторному дублению. Обработки проводят в таких условиях, чтобы избежать усадки волокна. П. Ч.

11424 П. Производство волокон из поливинилхлорида (Procédé de fabrication de fibres de chlorure de polyvinyle) [Soc. Rrovyl]. Франц. пат. 1081987, 24.12.54 [Ind. text., 1955, № 818, 67 (франц.)]

Если подвергнуть спряденные обычным способом с вытяжкой волокна из поливинилхлорида дополнительному вытягиванию при нагревании, то термостойкость волокон повышается и усадка в горячей воде уменьшается. Т-ра при дополнительном вытягивании должна быть не ниже т-ры размягчения волокна, но ниже т-ры разложения поливинилхлорида. Степень дополнительного вытягивания должна быть значительно меньше первичной вытяжки во время формования и не должна превышать величины разрывного удлинения волокна при обычных т-рах. Продолжительность нагрева в процессе термовытягивания должна быть минимальной. Вытягивание может осуществляться в горячем воздухе, в горячей органич. жидкости, в расплавленном металле, в воде в присутствии в-в, снижающих электростатич. заряды, и смачивающих в-в. Те же обработки пригодны и для волокон из сополимеров винилхлорида. А. П.

11425 П. Способ придания извитости синтетическим волокнам (Procédé de frisage de fils synthetiques) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Франц. пат. 1076484, 27.10.54 [Ind. text., 1954, № 816, 826 (франц.)]

Патентуется способ придания извитости синтетич. волокнам, отличающийся тем, что перед поступлением жгута в камеру, где происходит образование извитков, жгут проходит через ванну с нагретой жидкостью. При этом жгут равномерно прогревается и становится пластичным, благодаря чему образуются более устойчивые извитки. Можно пропускать жгут через горячую воду, глицерин, гликоль или другие инертные жидкости. С. Б.

11426 П. Изменение поверхности нитей и других изделий из полиамидов или полиуретанов. Венгер, Людевиг (Verfahren zur Veränderung der Oberfläche von Formkörpern aus synthetischen, linearen Hochpolymeren, z. B. Polyamiden oder Polyurethanen. Wenger Friedrich, Ludewig Hermann). Пат. ГДР 4732, 1.03.54

Для получения матовой и шероховатой поверхности нити или другие изделия из полиамидов, полиуретанов и других линейных полимеров должны быть обработаны в-вами, вызывающими набухание или частичное растворение полимера на поверхности, напр. хлоргидринами, формамидом, спиртами, спиртовыми р-рами солей, хлоральгидратом, фенолами и другими нейтр. или слабокислыми в-вами (за исключением свободных к-т или хлорангидридов). После пропускания через ванну, вызывающую частичное набухание или растворение полимера на поверхности нити, изделия пропускаются через р-р реагента, вызывающего выпадение полимера из р-ра или снижение его набухания. Для этого применяется промывка изделий водой, щелочами или р-рами солей. Так, напр., волокно из поликапролактама с номером 150 пропускается со скоростью 30 *м/мин* через 20%-ный р-р $CaCl_2$ в CH_3OH при $\sim 20°$. Обработка продолжается 4 сек., после чего волокно промывается водой в течение нескольких часов и сушится. Растворившиеся в р-ре $CaCl_2$ в CH_3OH слои полиамида вновь осаждаются на поверхности волокна при его промывке водой, делая волокно матовым и шероховатым. А. П.

11427 П. Способ уменьшения набухания гидратцеллюлозных волокон (Verfahren zur Quellfestausrüstung von Fasern aus Celluloschydrat) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.] Пат. ГФР 916763, 16.08.54 [Textil-Praxis, 1955, 10, № 1, 106 (нем.)]

Для повышения устойчивости к набуханию гидратцеллюлозные волокна пропитывают водн. р-ром CH_2O, содержащим соединение с кислой р-цией и катализатор. Пропитанные волокна сушат и затем нагревают при т-ре выше 70°. Рекомендуется применять р-р, который содержит CH_2OH, NO_3 в таком кол-ве, чтобы поддержать pH р-ра в пределах 2,5—1,1. Кроме перечисленных веществ, ванна может содержать также катализатор NH_4NO_3 и авиважный препарат, напр. сульфированные масла. П. Ч.

11428 П. Способ авиважа и придания мягкости искусственным волокнам из регенерированной целлюлозы. Мецгер (Verfahren zum Avivieren und Weichmachen von Kunstseide aus regenerierter Cellulose. (Metzger Albert) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 7358, 1.07.54

Искусственные волокна из регенерированной целлюлозы обрабатывают р-ром солей алкилсульфамидометансульфокислоты с общей ф-лой $RSO_2NHCH_2SO_3$-CH_3, где R — алкилрадикал из 12—18 атомов C. Обработка волокон проводится в ванне, содержащей 1 *г/л* Na-соли алкилсульфамидометансульфокислоты при $\sim 20°$ и модуле 1 : 10 в течение 10 мин. Затем волокна отжимаются на центрифуге и сушатся при 50°. Обработанные волокна приобретают мягкий гриф. П. Ч.

11429 П. Изготовление водостойких пленок. Берри, Осуин, Бойд (Perfectionnements apportés a la production de pellicules résistant à l'humidité. Berry W., Oswin C. R., Boyd John) [British Cellophane Ltd]. Франц. пат. 1036698, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 42, 9636—9637 (нем.)]

Пленку, изготовленную из гигроскопичного материала (регенерированная целлюлоза, желатин), покрывают нейтр. водн. дисперсией (pH 5—8) частично конденсированной мочевиноформальдегидной смолы, высушивают без нагрева, наносят кислую водн. дисперсию (pH 1—4) полимера или сополимера винилиденхлорида и нагревают. Смесь (в вес. ч.) 23,7 мочевины (или соответствующего кол-ва тиомочевины), 73,9 CH_2O, 0,8 CH_3-COONa, 1,6 цетилтриметиламмонийбромида и CH_3-COOH (pH 5) нагревают в течение 1 часа до 98°, охлаждают и нейтрализуют. Пленку из регенерированной целлюлозы при 20° пропускают за 30 сек. через ванну из 10 ч. глицерина, 1 ч. дисперсии мочевиноформальдегидной смолы и 89 ч. воды, сушат при 80—95°, наносят эмульсию поливинилиденхлорида и нагревают 12 сек. до 130°. Эмульсия готовится из 90 ч. винилиденхлорида, 10 ч. акрилонитрила, 1 ч. октадециламмонийсульфата, 0,4 ч. $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 ч. метабисульфита натрия и 200 ч. воды в атмосфере CO_2 нагреванием до 45° в течение 75 мин. Приготовленную эмульсию оставляют стоять на 2 суток и доводят pH прибавлением лимонной к-ты до 2. Ю. В.

См. также: 9984, 9995, 10011, 11213.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

11430. **Сохранность токоферола в подвергнутых действию воздуха маслах в стеклянных и железных сосудах. Лакман, Мельник** (Tocopherol retention in oils aerated in glass and iron tubes. Luckmann Frederick H., Melnick Daniel), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 3, 175—176 (англ.)

Указано, что растительные жиры, содержащие нормальное кол-во токоферола, не требуют добавления противоокислителей фенольного характера, но требуют сохранения присутствующего токоферола и защиты его от металлов. Изучены сохранность токоферола в подвергнутых действию воздуха маслах в стеклянных и железных сосудах в присутствии и отсутствие моноизопропилцитрата. Анализ на содержание токоферола произведен колориметрич. методом. Установлено, что изопропилцитраты, главным образом моноизопропилцитрат, предохраняют токоферол от разрушения и защищают его от каталитич. действия металла. Т. Р.

11431. **Очистка технических моноглицеридов. Ройчаудхури, Саркар, Чакрабарти, Госвами** (Purification of technical monoglycerides. Roychoudhuri R. C. Basu, Sarkar S., Chakrabarty M. M., Goswami M. N.), Sci. and Culture, 1955, **20**, № 8, 395—397 (англ.)

Моноглицериды получают этерификацией 1 моля жирной к-ты (олеиновой или к-т оливкового масла) 3 молями глицерина (6 час. перемешивания при 180° в атмосфере N_2 и в присутствии 0,1%-ного NaOH; небольшой вакуум) Продукт р-ции экстрагируют эфиром и после промывания и сушки эфирного р-ра отгоняют р-ритель в вакууме. В остатке определяют содержание моно-, ди- и триглицеридов. Для очистки моноглицеридов применяют метод низкотемпературной кристаллизации из полярного р-рителя (напр., CH_3OH). Исходная смесь глицеридов, полученных из оливкового масла (30 *г* в 750 *мл* абс. CH_3OH) с 54%-ным содержанием моноглицеридов, давала при двухступенчатой кристаллизации (—25 и —45°) фракцию, содержащую 80% моноглицеридов; аналогично из глицеридов олеиновой к-ты получен 82,1%-ный концентрат моноглицеридов. М. К.

11432. **Применение активных глин на заводах рафинированных пищевых масел. Ульрих** (Aplikácia aktívnych hliniek v rafinériách jedlých olejov. Ullrich Ladislav), Chem. zvesti, 1954, 8, № 8, 523—525 (словац.)

Кислотность масел при обработке их отбеливающими глинами повышается; масла приобретают «землистый» запах, исчезающий при дезодорации. Для более полной отбелки масел применяют смесь глин с активным углем в соотношении 10 : 1. Очистка проводится контактным способом в закрытых двустенных аппаратах, снабженных мешалкой. Сначала для адсорбции загрязнений к маслу при 70—90° добавляют только часть отбельной глины, а через 10 мин. остальное ее кол-во. После 15—30 мин. перемешивания масло охлаждают до 40—60° и фильтруют. При непрерывном способе очистки смесь масла и глины распылением подается в вакуумную башню. Преимущества непрерывного способа: меньший расход глины, снижение потерь масла, увеличение выхода его. Е. Ш.

11433. **Технические условия на специальные сорта соевого и хлопкового соапстоков. Паттисон** (Suggested definitions for special grade soybean and cottonseed soapstocks. Pattison E. Scott), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 3, 24, 25 (англ.)

Сырой соевый соапсток должен содержать не менее 30% жирных к-т и не более 2,5% окисленных жирных к-т, а разложенный к-той — не менее 85% жирных к-т. Сырой хлопковый соапсток должен содержать не менее 35% жирных к-т, а разложенный к-той — не менее 85% жирных кислот. Ф. Н.

11434. **Жиры морских млекопитающих и рыб. Добыча, общая химия и применение. Хетчлер** (Marine oils. Production, general chemistry, and utilization. Hetchler John D.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 11, 503—508 (англ.)

Состав жирных кислот, характеристика, способы переработки и применение жиров морских млекопитающих и рыб. М. К.

11435. **Факторы, влияющие на отбелку животного жира. I. Добавление воды с адсорбентом. Рич** (Factors in the decolorizing of tallow. I. Addition of water with the adsorbent. Rich A. D.), J. Amer. Oil Chemists 'Soc., 1954, **31**, № 9, 374—376 (англ.)

В практике рафинации животных жиров замечено, что влажность исходного жира или добавление воды с активированным адсорбентом повышают эффект отбелки, причем это не наблюдается при отбелке растительных масел. Для более детального изучения этого факта проведена отбелка 3 образцов жира (режим отбелки описан). Добавление воды в кол-ве 3—4% от веса жира дало более значительный эффект отбелки, чем без добавления воды. Эти результаты подтверждены последующими проверочными опытами в полузаводских условиях с теми же адсорбентами. Г. Ф.

11436. **Молекулярная дистилляция и ее применение в жировой промышленности. Пако** (La distillazione molecolare e le sue applicazioni nell'industria dei grassi. Paquot Charles), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1954, **31**, № 11, 205—211 (итал.)

Обзор работ, посвященных возникновению, теории, аппаратуре и применению процесса молекулярной дистилляции в жировой промышленности. А. Я.

11437. **Практическое применение и промышленные возможности получения соединений мочевины с жирами. Ригамонти** (Applicazioni pratiche e possibillitá industriali dei composti di addizione dell' urea coi corpi grassi. Rigamonti Rolando), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1954, **31**, № 9, 157—169 (итал.)

Рассмотрены возможности применения аддитивных соединений мочевины с жирными к-тами (ЖК): разделение смесей ЖК с прямой и разветвленной цепями, предельных и непредельных ЖК, очистка масел от свободных ЖК, получение чистых ЖК. Дана схема заводской установки для переработки сырья (напр., масла) и выделения из него свободных ЖК. Библ. 35 назв. З. Б.

11438. **Количественная характеристика степени ненасыщенности жиров и их производных. Болли** (Chemical determination of unsaturation of fats and derivatives. Bolley Don S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 235—240 (англ.)

Критический обзор существующих методов определения ИЧ жиров и их производных. Ф. Н.

11439. **Физическая характеристика некоторых сложных этиловых эфиров и ряда уксуснокислых эфиров. (Шигли, Бонхорст, Лян, Олтхаус, Трайболд** (Physical characterization of a) a series of ethyl esters and b) a series of ethanoate esters. Shigley J. W., Bonhorst C. W., Liang C. C., Althouse P. M., Triebold H. O.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 213—215 (англ.)

Дана характеристика этиловых эфиров насыщ. жирных к-т (ряд *а*) природного происхождения от C_6 до C_{18} и уксуснокислых эфиров спиртов (ряд *б*), соответ-

ствующих данным к-там. Приведены показатели преломления при 20, 25, 30 и 40°, уд. вес и вязкость при 35, 50, 65, 80, 95° и точки кипения при различных давлениях. Насыщ. спирты с тем же числом атомов С, что и у к-т, приготовлены восстановлением метиловых эфиров жирных к-т $LiAlH_4$. Сырые препараты октанола, деканола, додеканола очищены фракционированной перегонкой. Уксуснокислые эфиры этих спиртов получены обработкой бензольного р-ра спирта уксусным ангидридом. Полученные эфиры очищены перегонкой. Гексилацетат приготовлен при непосредственном действии уксусного ангидрида на *н*-гексанол. Приведена кривая «плотность эфиров —т-ра». Отмечено, что ф-ла Лорентца-Лоренца для вычисления молекулярной рефракции не имеет в данном случае практической ценности для оценки чистоты эфиров жирных к-т. Указано, что в рядах *а* и *б* происходит увеличение вязкости с увеличением мол. веса и уменьшение — с увеличением т-ры. У соединений с равным мол. весом эфиры ряда *б* имеют более высокую вязкость и т-ру кипения, чем эфиры ряда *а*. Т. Р.

11440. Определение жира в семенах масличных культур способом настаивания. Дячкин Я. С., Краткий отчет о научн.-исслед. работе за 1952 г. Всес. н.-и. ин-та маслич. культур. Краснодар, 1953, 151—154

Модификация метода определения жира в семенах по сухому остатку заключается в том, что бумажные пакетики (70—80 шт.) с навесками (∼1 *г*) абсолютно сухих, измельченных семян помещают в широкогорлую банку (0,5 *л*) или делительную воронку, заливают петр. эфиром (т. кип. до 70—80°), закупоривают и настаивают в термостате (20—25°) в течение 5 суток с периодич. сменой р-рителя (всего 5 заливов) или 2 суток при 6 заливах, после чего пакетики высушивают 5 час. при 100—105°, взвешивают и рассчитывают содержание жира. Метод применим для выполнения массовых анализов, не требует экстракционных аппаратов, обеспечивает достаточную точность и доступен для небольших, слабо оборудованных лабораторий. М. С.

11441. Азотсодержащие производные жирных кислот. Харвуд (Nitrogen-containing derivatives of the fatty acids. Harwood H. J.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1954, **31**, № 11, 559—564 (англ.)

Обзор. Библ. 34 назв. Н. С.

11442. Получение синтетических жирных кислот окислением парафина. Рабинович А. Ю., В сб.: Пробл. окисления углеводородов, М., АН СССР, 1954, 200—207

Чистый грозненский свечной парафин (т. пл. 52,5°, n_D^{60} 1,4451, d_{20}^{60} 0,7834) окисляли воздухом (15 *м³/т*) 19—22 час. при 112—114°. Процесс начинали в присутствии 0,2% $KMnO_4$. Выход окисленного продукта (ОП) (кислотное число 67—77; коэфф. омыления 95,4; цветной показатель 20—30) составлял 97,5—100,2%. Жирные к-ты (27,6—34,8%), выделенные из ОП, характеризовались высоким эфирным числом, высоким содержанием СО-группы и незначительным кол-вом ненасыщ. углеводородов; после промывания водой (для удаления растворимых жирных к-т) ОП омыляли и далее автоклавировали при 158—159° и 6 *атм* в присутствии избыточной щелочи; при этом происходила нейтр-ция свободных к-т (эфирные числа оставались на одном уровне, заметно снижались карбонильные числа и незначительно ИЧ) и отделялось 50—54% «первых неомыляемых». Дальнейшая термич. обработка мыльного р-ра проводилась в двух трубчатых печах (высокого и низкого давления) при высокой т-ре с целью разрушения эфирных связей и удаления остаточных «вторых неомыляемых», характеризующихся более высоким эфирным числом. Твердое мыло, содержащее 82—85% жирных к-т и 0,25—0,9% свободной щелочи, подвергалось разложению для выделения сырых жирных к-т. Перегонка их давала 75% жирных к-т на вошедший в р-цию парафин. Характер полученных жирных к-т показывает возможность применения их в рецептуре туалетных мыл, в том числе и вместо кокосового масла. М. К.

11443. Действие щелочности туалетного мыла на отдушки. Хадар (Effetti dell'alcalinità dellá saponetta sulla composizione profumata. Hadar), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1955, **37**, № 1, 40—42 (итал.)

Даются расчетные ф-лы для определения состава отдельных компонентов отдушек для мыла на основе установленных титрованием спирт. КОН эквивалентов нейтр-ции. Из расчета исключаются бальзамы, смолы и резиноиды, имеющие высокие эквиваленты нейтр-ции и не меняющие запаха. Особые ф-лы предусмотрены для случаев, когда один из компонентов может вызвать окрашивание. А. Я.

11444. Шнекпресс. Новое в области производства мыла. Цильске (Der Strangpilator. Eine beachtliche Neuentwicklung auf dem Gebiet der Seifenindustrie. Zilske Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 8, 199—200 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Описан двойной шнекпресс, работающий под вакуумом; оба шнека приводятся в действие одним приводом. Верхний шнек и кожух, в котором он расположен, конические, что обеспечивает интенсивное перемешивание мыла. Пространство перед первой решеткой может изменяться по желанию. Производительность при диаметре шнека 300 *мм* равна 1000—1300 *кг/час* мыла. Потребность электроэнергии составляет только 30% по сравнению с другими аналогичными машинами. Для этого шнекпресса требуется мотор в 10 *л. с.* Ф. Н.

11445. Рациональный транспорт в мыловаренной и жировой промышленностях. Кальперс (Rationelle Förderanlagen in der Industrie der Seifen und Fette. Kalpers H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 8, 197—198 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

Описание различных типов внутризаводских транспортных приспособлений, имеющих применение в мыловаренной и жировой промышленностях. Ф. Н.

11446. К вопросу о составлении жировых рецептур для маргарина. Палладина О. К., Стижкина А. Г., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 3, 9—13

Изучены физ. показатели (т-ра плавления, пластич. свойства) различных сортов сливочного масла и гидрированных жиров с целью подбора для маргарина жировой смеси, воспроизводящей физ. свойства молочного жира. Выявлена зависимость между твердостью жиров и содержанием в них твердой и жидкой фракций, а также влияние жидкого масла, кокосового масла и олео на т-ру плавления, полного просветления и твердость жировых основ для маргарина. Установлено, что жировая основа маргарина должна составляться из низкоплавких растительных саломасов с добавкой к ним китового саломаса, кокосового масла и жидкого масла, так как только в такой сложной смеси удается подобрать достаточное кол-во твердых триглицеридов, плавящихся в интервале от 5 до 25—30° (что обеспечивает упругую пластичную консистенцию) и полностью переходящих в жидкое состояние при т-ре ниже 35°. М. С.

11447. О применимости в производстве маргарина пищевых саломасов, не подвергнутых нейтрализации. Пршикрил, Хейлава (Rozvoj techniky. Lze použít k výrobě margarinu neodkyseleného ztuže-

ného oleje? **Přikryl A., Chejlava Lad.**), Průmysl potravin, 1954, **5**, № 3, 124—126 (чеш.)

Проведенные опыты приготовления маргарина (ингибитор — бензойная к-та) из гидрированного подсолнечного масла (т. заст. 35°, в составе маргарина 70%), не подвергнутого нейтр-ции (содержание жирных к-т 0,41%), показали, что этот маргарин значительно менее стоек при хранении, чем изготовленный по той же рецептуре, но с маслом, подвергнутым нейтр-ции: через 8 недель хранения при 15° показатели маргаринов изменились, соответственно: перекисные числа от 0 до 10 и от 0 до 3,5; запах (в баллах) ухудшился от 5 до 2,5 и от 5 до 3,5; вкус (в баллах) ухудшился от 6 до 2,5 и от 7 до 4. Л. П.

11448. Оценка моющего действия. Гаррис, Салливан, Уикс (Detergent performance evaluation. Harris Jay C., Sullivan M. R., Weeks L. E.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 9, 1942—1947 (англ.)

Проведена оценка моющего действия фотометрированием искусственно загрязненной и выстиранной ткани и определением кол-ва удаленного графита, входящего в состав загрязнения. Последний метод дает точность определения ±6,5%, но он требует дальнейшей проверки. Ф. Н.

11449. Роль моющих и стерилизующих веществ в процессе мытья посуды. Миллуорд (The place of detergents and sterilising agents in dishwashing operations. Millward S.), Sanitarian, 1954, **63**, № 3, 179—189 (англ.)

Рассмотрены пищевые инфекции, возникающие при употреблении недостаточно чистой посуды, дана характеристика моющих и стерилизующих в-в и условия их применения. Ф. Н.

11450. Предотвращение повторного отложения загрязнений. Росс, Вайтал, Шварц (The suppression of soil redeposition. Ross J., Vitale P. T., Schwartz A. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 4, 200—204 (англ.)

Большое влияние на повторное отложение загрязнений в моющем процессе оказывает присутствие электролитов, особенно двухвалентных катионов. Триполифосфат натрия и другие фосфаты натрия уменьшают отложение загрязнений при некоторой оптимальной конц-ии, после чего наблюдается увеличение повторного отложения загрязнений. Оптимальная конц-ия фосфатов отвечает полному связыванию ионов кальция и магния в виде комплексных соединений с фосфатами. Дальнейшее увеличение отложения загрязнений объясняется наличием избытка прибавленных электролитов. Для смягчения жесткости воды на 1 моль кальциевой жесткости тратится 3,3 моля мыла вместо теоретически необходимых 2 молей. Карбоксиметилцеллюлоза, прибавляемая в небольших кол-вах, предотвращает отложение загрязнений в присутствии моно- и поливалентных ионов. Ф. Н.

11451. Адсорбция синтетических моющих средств и потеря их с отработанными растворами. Флетт, Хойт, Уолтер (Adsorption of synthetic detergents affects use and waste disposal. Flett L. H., Hoyt L. F., Walter J. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 3, 166—168 (англ.)

Адсорбция синтетич. моющих средств, а также мыла на поверхности ткани зависит от ее природы, конц-ии моющего средства и т-ры р-ра. Накконол (смесь алкилбензолсульфонатов) больше всего адсорбируется шелковой, в меньшей степени шерстяной тканью, еще меньше хлопчатобумажной и меньше всего стеклянной. Процент адсорбируемого из р-ра моющего средства понижается с ростом конц-ии последнего, но абс. кол-во увеличивается, с повышением т-ры адсорбция сначала увеличивается, достигает максимума, а затем понижается. Ф. Н.

11452. Моющие средства из сахара. Хасс (Detergents from sugar. Hass Henry B.), Sugar, 1955, **50**, № 4, 35 (англ.)

Сообщается об опытах, проведенных в лабор. масштабе, по применению сахарозы при произ-ве моющих средств. Из сахарозы получают моноэфиры жирных к-т, которые в качестве составной части вводятся в детергенты. Г. Б.

11453. Синтетические моющие средства в форме кусков. Маннек (Entwicklung geformter Waschmittel. Manneck Herbert), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 8, 191—193 (нем.; резюме англ., франц., исп.)

В качестве связующих материалов при приготовлении синтетич. моющих средств в форме кусков применяют растворимые и не растворимые в воде соли, продукты конденсации и полимеризации, воск и мыла. По мнению автора, твердые синтетич. моющие средства с этими связующими материалами мало пригодны в качестве туалетных моющих средств. Отмечается резкое снижение пенообразовательной способности смеси мыла с синтетич. моющими средствами по сравнению с пенообразовательной способностью каждого из компонентов. Ф. Н.

11454. Универсальное моющее средство в форме кусков. Брукс (An all-purpose detergent bar. Brooks Denis), Perfum and Essent Oil Rec., 1955, **46**, № 4, 123—125 (англ.)

Моющее средство в форме кусков состоит из 47% мыла (из животного жира), 20% алкилбензолсульфоната (85% активного в-ва), 20% алкиларилсульфоната (55% активного в-ва), 10% диамилового эфира сульфоянтарной к-ты (100% активного в-ва), 2% карбоксиметилцеллюлозы (75% активного в-ва) и 1% ароматич. в-в. Отмечается, что прибавление мыла к синтетич. моющим средствам понижает их пенообразовательную способность. Ф. Н.

11455 К. Химия и технология производства глицерина. Неволин Ф. В. М., Пищепромиздат, 1954, 204 стр. с илл., 8 р. 10 к.

11456 П. Способ разрушения и устранения из масел и жиров веществ, понижающих их стойкость при хранении (Verfahren zur Zerstörung und Beseitigung von Stoffen, die Haltbarkeit und Lagerbeständigkeit herabsetzen, aus Oelen oder Fetten) [Metallgesellschaft A.-G.]. Швейц. пат. 298142, 1.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1871 (нем.)]

Для получения рафинированных жирных масел удаляют из них нейтр-цией свободные к-ты и осветляют масло нагреванием до 290° в вакууме с применением адсорбирующих средств и водяного пара. После наступления осветления проводят дальнейшую обработку при более низкой т-ре. Получают масло без запаха и вкуса. Н. Ф.

11457 П. Частичное гидрирование ненасыщенных жиров. Милс, Сендерс, Холи (Partial hydrogenation of unsaturated glyceride oils. Mills Victor, Sanders Judson H., Hawley Harold K.) [The Procter and Camble Co. of Canada, Ltd]. Канад. пат. 504889, 3.08.54

Процесс частичного гидрирования в проточной системе жиров, содержащих полиеновые к-ты, с ИЧ > 90 и растительных масел с ИЧ 90—140 для получения высококачественных гидрированных жиров различной консистенции отличается тем, что материал непрерывно пропускают через зону гидрогенизации, в которой он интенсивно перемешивается с H_2 и тонкоизмельченным высокоактивным Ni-катализатором. Для

жиров снижение единиц ИЧ в мин. при давлении 35 *атм* составляет 1,6 (60°) и 8,4 (200°), ИЧ продукта гидрирования 90—60. Для растительных масел снижение ИЧ при 8,5 *атм* соответственно 5(110°), 14(130°) и <35 (150°) единиц. ИЧ продукта на 70 единиц меньше, чем у исходного масла. В. Ч.

11458 П. Разложение жиров и масел аммиаком. Кита (Decomposition of fats and oils by ammonia. Kita Iribiro at al.) [Kao soap Co., Inc.]. Япон. пат. 1585, 26.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 1349 (англ.)]

Метод расщепления жиров и масел состоит в том, что жир (200 *г*) при 300—310° обрабатывают NH_3 в течение 8 час. со скоростью 0,7 *л/мин*. Получают 181 *г* дистиллата и 22 *г* остатка. Дистиллат промывают теплой водой и получают продукт, содержащий 4,8% N и имеющий кислотное число 1,7. Н. С.

11459 П. Модифицированный свиной жир (Modiefied lard) [Armour and Co.]. Австрал. пат. 159702, 25.11.54

Процесс обработки жидкого свиного жира заключается в нагревании его при т-ре не выше 150° в присутствии алкоголятов щел. металлов. Н. С.

11460 П. Метод непрерывного получения маргарина и подобных ему жировых эмульсий (Method for the continuous production of margarine and similar fat emmulsions) [Aktiebolaget Separator]. Австрал. пат. 161774, 25.03.55

Метод непрерывного получения маргарина и подобных ему жировых эмульсий заключается в том, что непрерывный поток смеси, подвергающийся гомогенизации, пропускают через маслобойку или смеситель с хорошим перемешиванием при т-ре, лежащей между точками плавления и затвердевания смеси или на один или несколько градусов выше их точки плавления. Затем продукт немедленно или после упаковки охлаждают. Н. С.

11461 П. Сырой воск из семян воскового дерева. Йосида (Raw wax from seeds of *Rhus succedanea*. Yoshida Hiroshi) [Higo wax Manufg. Co.]. Япон. пат. 840, 18. 02. 54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14259 (англ.)]

Способ получения японского воска из семян *Rhus succedanea* заключается в том, что извлечение его достигается на экспеллере и растиранием расплавленного воска при нагревании с последующим фильтрованием его без нагревания. В. Е.

11462 П. Экстрактивная рафинация воскосодержащих смесей. Кларк (Solvent refining of wax-containing mixtures. Clarke Edgar W.) [The Atlantic Refining Co.]. Пат. США 2689206, 14.09.54

Патентуется метод разделения воскосодержащих смесей на фракции с более высокими и более низкими т-рами плавления смешением воскосодержащих смесей с 3—5-кратным объемом пиридина при т-ре несколько выше т-ры помутнения смеси и последующим охлаждением ее до т-ры на 0,5—2,5° ниже точки помутнения. При этом образуются две несмешивающиеся жидкие фазы, одна из которых содержит более высокоплавящуюся часть воска в виде тонкодиспергированных, не поддающихся фильтрации частиц, взвешенных в пиридине, а вторая фаза состоит в основном из пиридина, с растворенными в нем более низкоплавкими составными частями воска, маслом и красящими в-вами. Фазы разделяют и освобождают от пиридина. М. С.

11463 П. Детергентные бактерицидные составы. Фицпатрик (Detergent and bactericidal compositions. Fitzpatrick B. C.). Австрал. пат. 159111, 14.10.54

Патентуется детергентный бактерицидный состав, содержащий бигуаниды (один или более; предпочтительно в виде солей) общей ф-лы ANHC (=NH) NHC(=NH) NHXNHC(=NH) NHC(=NH)B, где A и B — одинаковые или разные ароматич. кольца, замещенные одним или несколькими OH_2, галоген, NO-, алкилили алкоксирадикалами, а X—углеводород или диалкоксибензол, имеющий не более 15 атомов С. На 100 вес. ч. бигуанида приходится 50—20 000 вес. ч. неорганич. детергентов или органич. поверхностноактивных в-в, обладающих смачивающими или детергентными свойствами. М. К.

11464 П. Моющие средства, содержащие лактаты имидазолина. Зусман, Бернстейн (Detergents containing imidazoline lactates. Zussman Hyman W., Bernstein Robert L.) [Alrose Chemical Co.]. Пат. США 2669546, 16.02.54

Поверхностноактивная композиция, состоящая из лактата имидазолина, замещенного в положении 2 алкильной группой из 17 углеродных атомов и в положении 1 оксиэтильной группой (положение 4 и 5 не замещены), и эфира многоатомного спирта и высших жирных кислот. Ф. Н.

11465 П. Детергенты (Detergents) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Австрал. пат. 160324, 13.01.55

Нейтрализация смеси к-т, содержащей органич. сульфокислоту и избыток сульфирующего агента с целью получения соли органич. сульфокислоты, свободной от неорганич. солей, производится путем регулирования раздельной подачи смеси к-т и щел. р-ра таким образом и при такой т-ре, чтобы обеспечить полную нейтр-цию смеси и разделение ее после нейтр-ции на две жидкие фазы. Слой, содержащий нейтрализованную органич. сульфокислоту, отделяется от слоя, содержащего неорганич. соли. М. Л.

11466 П. Обработка алкилированных ароматических углеводородов соединениями хлорноватистой кислоты в производстве сульфонатных детергентов. Блок, Херверт (Treatment of alkyl aromatic hydrocarbons with a hypochlorous acid compound in the production of sulfonate detergents. Bloch Herman S., Hervert George L.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2703330, 1.03.55

Для улучшения цвета, запаха и увеличения реакционной способности сульфонатных детергентов, состоящих из ароматич. углеводородов, имеющих 5—18 атомов С, их обрабатывают перед сульфированием р-ром хлорноватистой к-ты или ее солей, благодаря чему происходит расслаивание смеси, позволяющее отделить жидкий слой алкилата от водн. слоя. Г. М.

11467 П. Алифатические эфиро-амиды с длинной цепью в составе детергентов. Троубридж (Long-chain eliphatic ather-amides in detergent compositions. Trowbridge James Rutherford) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2704280, 15.03.55

Патентуется детергент, состоящий из водорастворимого анионного органич. сульфатного или сульфонатного детергента и органич. компонента ф-лы: RO—X—CO—NR′R², где RO—высший алкоксирадикал, X—насыщ. низший алифатич. радикал, R′ и R² — водород и насыщ. низший алифатич. радикал. Отношение детергента к органич. компоненту от 50 : 1 до 2 : 1 по весу. Г. М.

См. также: 9362, 9723, 9876, 10175, 10594; 3104 Бх, 3129 Бх, 3152 Бх

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

11468. Хроматография сахаров. Бишоп (Chromatography of sugars. Bishop C. T.), Chem. in Canada, 1953, 5, № 2, 39—42 (англ.)

Краткий очерк истории и современного состояния хроматографии на бумаге по идентификации и колич. определению отдельных моно- и полисахаридов. Библ. 24 назв. Г. Б.

11469. Состав свеклы и соков в производстве 1952/53 г. Павлас, Мелоунова-Хёйслерова (Složení řep a šťáv z kampaně 1952/53. Pavlas P., Melounová-Häuslerová O.), Listy cukrovarn., 1955, 71, № 2, 41—45 (чеш.)

Исследовался состав свеклы и соков 96 сахарных з-дов. Средний вес корня 412,6 *г*. Свекла содержала в среднем: сахара 17,22%, амидного азота 39,8 *мг* (56—21 *мг*), растворимой золы 0,504% (0,728—0,406%). Диффузионные соки и сиропы отличались большим содержанием несахаров, в частности азотсодержащих в-в и золы. Содержание щел. элементов в диффузионных соках было наибольшим (K_2O—1,017%, Na_2O—0,108%) по сравнению со средней величиной 33 производственных сезонов (K_2O—0,831%, Na_2O—0,098%). Эффект очистки сока был недостаточный. Несмотря на высокую естественную щелочность соков, наблюдалось падение щелочности и нарастание цветности их при выпаривании, что объясняется наличием в соках большого кол-ва Ca-солей органич. к-т (аминокислот) и амидов. Низкая доброкачественность соков обусловила увеличенный выход мелассы. Требуется повысить технологич. качества свеклы. Е. Ш.

11470. Реакция свекловичной ткани на различные воздействия. Карташов А. К., Коваль Е. Т., Сахарная пром-сть, 1955, № 2, 12—15

Лабораторные опыты по обессахариванию свекловичной стружки подтвердили установленные цитологами закономерности в р-ции живой растительной клетки на различные воздействия, а также явление суммирования этих воздействий. При разрезании свекловичного корня на стружку в клетках ткани происходят глубокие изменения, которые оказывают сильное влияние на состояние стружки при дальнейшей ее переработке. При длине 100 *г* стружки в 9,5 *м* кол-во убитых клеток в результате только ранения и механич. воздействия составляет 44,1%; при повышении т-ры с 45 до 80° гибель клеток резко ускоряется. При длине 100 *г* стружки в 19,8—22,8 *м* кол-во убитых клеток в процессе самого получения стружки повышается до 56%, а при длине стружки 25—28 *м* оно достигает 70% и больше. В стружке, предварительно обработанной электротоком, жизнедеятельность клеток прекращается быстрее и при меньшей температуре. Г. Б.

11471. Работа первого диффузора диффузионной батареи Роберта. Славичек (Práce prvního difusèru Robertovy difusní baterie. Slavíček Emil), Listy cukrovarn., 1955, 71, № 2, 35—36 (чеш.; резюме русс., англ.)

Расчетным путем показано, что работа первого диффузора в диффузионной батарее Роберта мало отличается от работы остальных диффузоров. Внезапное выключение одного диффузора обусловливает незначительные колебания в конц-ии сока. У выгруженного диффузора разница в конц-ии сахара между стружкой и соком значительна. Содержание сахара в стружке диффузора различно. В верхней части диффузора меньше, в нижней — больше. Оно колеблется в пределах ±35—40% от средней величины. Е. Ш.

11472. Потери давления в диффузионной батарее. Грушка, Славичек, Вендер (Tlakové ztràty na difusní baterii. Hruška Fr., Slavíček E., Vender M.), Listy cukrovarn., 1954, 70, № 6, 137—139 (чеш.)

Измерялись потери давления на диффузии. Установлено, что из общей величины потерь на преодоление сопротивления приходится: сит диффузоров 10%, столба стружки 20%, вентилей и закруглений 40%. Остальное теряется в соковой и водяной коммуникациях и в пульполовушке. У рифленых сит потеря давления на 26% меньше, чем у обыкновенных. Для уменьшения потерь давления на диффузии рекомендуется особенно обратить внимание на устройство коммуникаций и вентилей. Е. Ш.

11473. Преддефекация с возвратом нефильтрованного сока 1-й сатурации. Карташев А. К., Глуховский И. Е., Жижина Р. Г., Тр. Всес. центр. н.-и. ин-та сахарной пром-сти, 1955, № 3, 33—61

Анализ литературы, лабор. исследования и специально поставленные опыты в заводских условиях позволили сделать заключение, что: 1) возврат нефильтрованного сока 1-й сатурации (НС) на предварительную дефекацию (ПД) с нормальной или с повышенной щелочностью улучшает работу первой фильтрации; 2) ПД возвратом НС не оказывает заметного влияния на доброкачественность очищ. соков и цветность сока 2-й сатурации; 3) при осуществлении ПД путем возврата НС основное значение имеют процессы солидарного и ортокинетич. осаждения, способствующие образованию устойчивых, хорошо фильтрующихся агрегатов карбоната кальция с несахарами, выпадающими в осадок под воздействием иона кальция; 4) ввиду отсутствия определенных преимуществ возврата НС с повышенной щелочностью по сравнению с нормально отгазованным соком для возврата на ПД следует применять последний в кол-ве 150—200% по объему диффузионного сока; 5) при возврате на ПД сильно недогазованного сока добавлять его к диффузионному соку надлежит прогрессивно, а при возврате нормально отгазованного сока прогрессивное добавление его к диффузионному соку не вызывается необходимостью. Г. Б.

11474. Двухпродуктовая схема с промежуточной кристаллизацией зеленой патоки. Жвирблянский Ю. М., Сахарная пром-сть, 1954, № 6, 15—19

При доброкачественности (Д) зеленой патоки 82—83, также и при Д сиропа 93, применение двухпродуктовой схемы при варке утфелей не обеспечивает полного истощения мелассы. В этом случае, как показал опыт, с успехом может быть использована двухпродуктовая схема с промежуточной кристаллизацией зеленой патоки, предусматривающая подогрев зеленой патоки до 85—90°, введение в нее центров кристаллизации в виде пасты Шумилова или желтого сахара, постепенное охлаждение в утфелемешалке и фуговку полученной массы в центрифугах с направлением оттека на варку утфеля 2-го продукта. Дополнительное оборудование для з-да производительностью 10 000 *ц* свеклы в сутки составляется из трех утфелемешалок емк. по 270 *гл* каждая, 2 центрифуг, диам. 1200 *мм*, насоса и сборника. Осуществление описанной схемы, не требующей к тому же отдельной станции аффинации, дает возможность снизить Д зеленой потоки на 6—7 единиц (с 83—84 до 77—78), улучшить качество белого сахара, повысить производительность вакуум-аппаратов 1-го продукта и улучшить условия варки и кристаллизации утфеля 2-го продукта, так как кол-во зеленой патоки, уже частично истощенной, уменьшается на ~12%. Г. Б.

11475. Некоторые данные о теплообмене при варке утфеля второго продукта. Попов В. Д., Горяжа В. Т., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1954, № 14, 127—139

Приведены результаты испытания промышленного вакуум-аппарата вертик. типа с подвесной камерой из кольцевых элементов с исследованием случая варки утфеля 2-го продукта, позволившие обосновать эмпирич. ф-лу для расчета общего коэфф. теплопередачи:

$K = \varphi(Бр) P^{0,4} q^{0,5} = f(Бр) p^{0,8} \cdot \Delta t$ *ккал/м² час. град*, где: $f(Бр)$ и $\varphi(Бр)$ — некоторые функции общей конц-ии утфеля, P — давление вторичного пара в *кг/см²*, q — тепловой поток в *ккал/м²час*, Δt — депрессия, равная $t_n - t_y$, t_n — т-ра греющего пара и t_y — т-ра кипения утфеля. Опыты подтвердили существование некоторых общих закономерностей теплообмена и кристаллизации при варке продуктов различного качества. Произведено сравнение результатов расчета абс. значений коэфф. теплопередачи по приведенной выше ф-ле, по данным Кичигина и по нормам Главсахара и дано объяснение полученным расхождениям. Г. Б.

11476. **Усовершенствование для получения сахара из мелассы и подобных продуктов. Р ю с с о, Г у т ф е л ь д, П о п п е р** (Perfectionnements à la récuperation du sucre. R u s s o B., G u t f e l d W., P o p p e r K a r e l). Франц. пат. 1063379, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1630 (нем.)]

Сахаросодержащий сок (в случае надобности разб.) обрабатывают при 60—72° растворимым соединением Al [напр., $Al_2(SO_4)_3$] или $MgSO_4$ или жирной к-той и одновременно углекислой щелочью (Na_2CO_3). При этом выпадают содержащиеся в мелассовом или сахарном р-ре органич. колл. соединения. После обесцвечивания отфильтрованного р-ра, его пропускают через состоящие из синтетич. смол катиониты и аниониты, причем удаляют все неорганич. загрязнения, а сахароза в большей своей части инвертируется. Напр., разбавляют 3 *л* 25%-ного р-ра мелассы слабо хлорированной водой (2‰ Cl), нагревают до 62° и обрабатывают 200 *мл* 40%-ного водн. р-ра кристаллич. $Al_2(SO_4)_3$ и 100 *мл* 19,66%-ного водн. р-ра безводн. Na_2CO_3. Декантированный и отфильтрованный р-р обесцвечивают животным углем, пропускают через иониты и сгущают в вакуум-аппарате до содержания более 65% инвертного сахара. Кол-во дополнительно полученного таким образом сахара составляет 94,3% к его весу в исходном продукте. Осажденные органич. колл. в-ва, по переводе обработкой щелочью в растворимое состояние, применяют как удобрение, особенно для культур сахарного тростника и свеклы. Л. Ш.

11477. **Применение ионитов для выделения из мелассы технически важных веществ. Б у р и а н е к, С е л и к с, Ч и г а л** (Použití ionexů k isolaci technicky důležitých látek z melasy. B u r i á n e k J., S e l i x M., Č i h a l K.), Průmysl potravin, 1953, **4**, № 5, 220—222 (чеш.)

Приведены предварительные опыты применения ионитов для выделения глутаминовой к-ты и бетаина из мелассы. Установлено влияние различных факторов на абсорбцию глутаминовой к-ты и бетаина на H-катионите и возможность десорбции их из катионита р-ром щелочи. Хроматографич. методом были определены в мелассе к-ты: аспарагиновая, глутаминовая, лейцин, изолейцин, γ-аминомасляная. Е. Ш.

11478. **Ускоренный метод выварки выпарки. Б е н и н Г. С.**, Сахарная пром-сть, 1955, № 4, 22—23

Для сокращения времени, затрачиваемого на удаление накипи в выпарных аппаратах на свеклосахарных з-дах, рекомендуется применять четырехзамещенную натриевую соль этилендиаминтетрауксусной к-ты. При кипячении в 5%-ном р-ре указанной соли, накипь с трубок выпарного аппарата растворяется, как показали опыты, в течение 30—60 мин. от 67 до 85% накипи. Дается способ приготовления этилендиаминтетрауксусной к-ты из дихлорэтана с помощью аммиака, щелочи и монохлоруксусной кислоты. Г. Б.

11479. **Номограмма для расчета теоретической длины свекловичной стружки. В а л ь т е р** (Nomogram k výpočtu theoretické délky sladkých řízků. V a l t e r Vladimír), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 4, 98 (чеш.; резюме русс., англ.)

Дана ф-ла расчета теоретич. длины l_t 100 *г* свекловичной стружки. $l_t = 100l/(100 - z)$, где: l_t — длина 100 *г* стружки без мезги; l — длина 100 *г* стружки с мезгой; z — % мезги. Приведена номограмма для быстрого определения l_t.

Точность номограммы $\pm$ 0,05 *м*. Е. Ш.

11480. **Зависимость электропроводности жомовопрессовой воды от содержания сахара в жоме. В е н д е р** (Vztah vodivosti řízkolisové vody k polarisaci vyloužených řízků. V e n d e r M i l a n), Listy cukrovarn., 1954, **70**, № 10, 230—232 (чеш.; резюме русс.)

Дан теоретич. расчет зависимости между содержанием сахара в жоме и электропроводностью жомо-прессовой воды. Выявлены факторы, влияющие на эту зависимость. Отклонения обусловлены: режимом работы на диффузии, качеством стружки, величиной откачки сока, кол-вом активных диффузоров, составом барометрич. воды. Контроль высолаживания стружки путем определения электропроводности жомо-прессовой воды дает лишь приблизительные результаты. Е. Ш.

11481. **Хроматография аминокислот диффузионных соков и возможность применения в сахарном производстве бумажного электрофореза. П а в л а с, М е л о у н о в а-Г ё й с л е р о в а** (Chromatografie aminokyselin difusních šťáv a možnosti použití elektroforesy na papíře v cukrovarnictví. P a v l a s P., M e l o u n o v á-H ä u s l e r o v á O.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 4, 93—95 (чеш.; резюме русс., англ.)

Описан простой метод качеств. определения отдельных аминокислот и амидов в свекле и сахарных соках. Аминокислоты и амиды из соков осаждаются уксуснокислой ртутью и содой. Осадок разлагают сероводородом. Фильтрат сгущают и подвергают электрофорезу на бумаге, в результате чего аминокислоты разделяются на 3 группы: кислую, нейтральную, основную. Отдельные группы выщелачивают и подвергают двумерной хроматографии на бумаге. Дано описание устройства и метода определения. Е. Ш.

11482. **Определение следов свинца в сахаре-рафинаде с помощью ионитов и полярографии. Б у р ь я н е к, Ч и г а л** (Stanovení stop olova v rafinádách kombinací měničů iontů a polarografie. B u r i á n e k J., Č i h a l K.), Listy cukrovarn.., 1955, **71**, № 4, 95—97 (чеш.; резюме русс., англ.)

250 *г* исследуемого рафинада растворяют в декатионированной воде до объема 1500 *мл*. Р-р фильтруют через слой высотой 10 *см* сильнокислого катионита со скоростью, не превышающей 100 *мл/час*. После отмывки катионита от сахара поглощенный свинец выделяют путем пропуска через катионит р-ра соляной к-ты (разведенной в 5 раз) со скоростью 50 *мл/час*. Солянокислый р-р выпаривают на песчаной бане. Остаток растворяют в 5 *мл* р-ра электролита (напр., 20% CH_3COONH_4, содержащий 0,05% желатины). Р-р количественно фильтруют в пробирку на 10 *мл*, осадок промывают, пробирку доводят до метки, р-р перемешивают и полярографируют. Этим методом можно определить 0,02 *мг* свинца в 1 *кг* сахара-рафинада. Содержание свинца в рафинаде настолько незначительно, что не может влиять на превышение норматива свинца в шоколаде. Е. Ш.

11483. **Стандартизация сит и определение размеров кристаллов рафинированного сахара. Д ж о н с о н, Н ь ю м а н** (Standardization of sieves and determination of grain size of granulated sugar. J o h n s o n J u l i a n R., N e w m a n J o h n S.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 11, 1843—1846 (англ.)

Описаны два способа проверки величины отверстий в ситах, используемых для лабор. рассева кристаллов сахара по размерам (непосредственное измерение при помощи микроскопа и применение материалов с заранее известным размером частиц). Дается метод подсчета степени равномерности (коэфф. вариации) кристаллов рафинированного сахара на основании ситового анализа. Г. Б.

11484. О критерии для оценки работы завода по показателю содержания сахара в кормовой патоке. Бенин Г. С., Тр. Всес. центр н.-и. ин-та сахар. пром-сти, 1955, № 3, 211—216

Лабораторными и заводскими опытами установлено, что для оценки правильности работы з-да по показателю потерь сахара в кормовой патоке может быть применен пока только метод сравнения доброкачественности (Д) фактически получаемой на з-де патоки с Д патоки, полученной по методу Силина П. М. Из-за ряда неточностей пользоваться для этой цели ф-лой $Cx=(100-Д)\times K(C-\Pi)/Д$, как показали спец. исследования, не представляется возможным; в этой ф-ле Cx—содержание сахара в кормовой патоке в процентах к весу свеклы, Д—доброкачественность очищ. сока или сиропа, *C* — содержание сахара в свекловичной стружке, *П* — потери сахара в произ-ве до патоки в процентах к весу свеклы и *K* — патокообразовательный коэфф., соответствующий Д кормовой патоки Г. Б.

11485. Несбраживаемые редуцирующие вещества мелассы. Цербан, Сатлер (Unfermentable reducing substances in molasses. Zerban F. W., Sattler Louis), Internat. Sugar J., 1955, **57,** № 675, 71—77 (англ.)

В обзоре, посвященном свойствам редуцирующих в-в, имеющихся в мелассе тростниковосахарных з-дов, особое внимание уделено в-вам, обладающим редуцирующей способностью, но не сбраживаемым дрожжами, и влиянию этих в-в на результаты анализа мелассы. Библ. 60 назв. Г. Б.

11486. Новый метод для определения коэффициента экстракции в тростниковосахарном производстве. Смарт (Proposed new method for the determination of milling extractions. Smart S. Gordon), Internat. Sugar J., 1954, **56,** № 672, 345—348 (англ.)

На основе баланса сухих в-в и сахара в тростнике, сыром соке и багассе выведены ур-ния, с помощью которых по данным лабор. анализа сырья и продуктов произ-ва можно определить процент извлечения сахара из тростника на станции по получению сока и степень разбавления сока. Г. Б.

11487. Пневматическая транспортировка сахара. Херд (Pneumatic conveying of sugar proves efficient in candy industry. Heard Roscoe R. Jr), Sugar, 1954, 49, № 11, 42—44 (англ.)

Описываются три типа пневматич. транспортных систем, работающих под низким (0,7—0,15 *кг/см²*), средним (0,2—0,7 *кг/см²*) и высоким давлением (1,1—7,3 *кг/см²*) в зависимости от характера груза. Транспортирование под низким давлением осуществляется при помощи обычной воздуходувки, для двух других типов применяются воздуходувки особых конструкций. Для сахара применяется среднее давление. Осуществляется также комбинированная транспортировка (под вакуумом и под давлением). С помощью особого приспособления можно транспортировать материал из бункеров, вагонов и т. д. в различные производственные точки, на разные этажи. Одна пневматич. система может подавать материал в 20—30 различных точек произ-ва и управляется одним человеком. В. Н.

11488. Просеивательные машины для сахарной промышленности. Брюнингхаус (Siebmaschinen für die Zuckerindustrie. Brüninghaus Paul), Z. Zuckerind., 1955, **5,** № 4, 188—189 (нем.)

Сообщается о новых машинах, предназначенных для просеивания гетеродисперсных в-в. Машины эти построены на принципе применения колебаний высокой частоты — порядка звуковых. Приводом, действующим на сита, служат небольшие вибрационные агрегаты, расположенные над поверхностью сит и работающие как электромагниты, непосредственно используя частоту электрич. сети, равную 100 *гц*, и передавая свою вибрацию ситам при помощи жестких соединений. Машины, применяемые для обработки как твердых, так и жидких и даже газообразных в-в, обладают высокой эффективностью, герметичны (пыленепроницаемы) и не требуют для своей установки никаких фундаментов. В сахарной пром-сти могут найти применение для отделения воды от свеклы и от жома, твердых частиц и взвесей от диффузионного сока и известкового молока, для сортировки белого сахара по размерам кристалла и т. п. Л. Ш.

11489. Предупреждение перебросов из вакуум-аппаратов и пропарка их. Перк (Some suggestions for preventing entrainment and for steaming out vacuum pans. Perk G. M.), S. Afric. Sugar J., 1954, **38,** № 12, 827, 831 (англ.)

Рекомендуется снабжать каждый вакуум-аппарат регистрирующим прибором с большой шкалой для фиксирования вакуума в пределах 500—750 *мм* рт. ст.; внимательное наблюдение за состоянием вакуума в аппарате предупредит возможность переброса сиропа при больших колебаниях разрежения в воздушной линии. Пропарку целесообразно производить соковым паром и направлять ее не в кристаллизатор, а в сборник для очистки сока или добавлять к сырому соку. Г. Б.

11490. Анализ промышленной глюкозы. Воллер-Сальва (L'analyse du glucose industriel. Vollaire-Salva J.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46,** № 1, 58—66 (франц.)

Описана методика анализа промышленной глюкозы (патоки), предложенной Терьером, с помощью реактива Люффа-Шоорля; изложены основные принципы и математич. обоснование расчетных ф-л для вычисления составных ее частей. Метод дает возможность точно определить в глюкозе ее влажность и содержание глюкозы, мальтозы и декстринов. Наличие в продукте редуцирующих декстринов искажает результаты анализа незначительно. При необходимости особой точности анализа определение декстринов производят биохимич. методом Ван-Вурста, вносящим уточняющие поправки в подсчеты общих определений. В качестве примера приведены результаты анализов и методика подсчетов для этих образцов торговой глюкозы с указанием составов проанализированных образцов. Н. Б.

11491. Методика переработки мороженого картофеля. Грязнов М. М., Тр. Центр. н-и. ин-та крахмало-паточной пром-сти, 1955, № 2, 86—103

Описаны лабор. и полузаводские испытания переработки мороженого картофеля для установления условий, обеспечивающих наибольшее извлечение из него качественного крахмала. При мытье картофеля не целесообразно его полное оттаивание. Рекомендуется двойной способ его измельчения с применением для перетира вертикального жернова, при этом дополнительно освобождается до 60% связанного в кашке крахмала против 2%, получаемых на пильчатом перетире. Возможно извлечение крахмала из мороженого картофеля до 84,66%. Сортность крахмала из мороженого картофеля одинакова с крахмалом нормального качества, цветность же несколько ниже, особенно для крахмала из замороженного и оттаявшего сырья. Большое кол-во мелкой мезги требует усиления ситовой станции — замены двухярусного экстрактора на трехярусный и

увеличения кол-ва сотрясательных сит. Для удаления остатков мелкой мезги из крахмала рекомендуется тщательная двукратная рафинировка крахмального молока и применение желобов и размывных чанов. Выделенная мелкая мезга должна дополнительно отмываться на самостоятельной ситовой станции. Для устранения пожелтения крахмала необходимо применять при его размывке SO_2. Н. Б.

11492. **Производство крахмала. Джаннони** (Produção de amido. Giannoni Giuseppe), Rev. brasileira quim., 1953, **35**, № 208, 213—220 (порт.)

Приведены основные хим. и физ. свойства различных крахмалов (р-ция с иодом, размеры зерен, уд. веса, т-ры клейстеризации, гидролиз и т. п.). Описано произ-во крахмала из кукурузы, батата, пшеницы и риса. Подробно изложена технология выработки патоки с указанием основных параметров работы отдельных производственных станций (гидролиза, нейтр-ции, фильтрации и уваривания). Для выработки различного сорта декстринов приведена таблица дозировки к-ты, времени поджарки и растворимости получаемого продукта. Описаны аналитич. методы определения в патоке SO_2, кислотности, pH, золы, редуцирующих и азотистых в-в, железа и карамельная проба. Н. Б.

11493. **Крахмалы диоскореи. Рао, Бери** (Dioscorea starches. Rao P. S., Beri R. M.), Sci. and Culture, 1955, **20**, № 8, 397—399 (англ.)

Приведены результаты исследований крахмала, полученного из клубней 3 видов диоскореи (*D. alata* L., *D. sativa* L. и *D. anguina* Roxb.), содержащих до 80% его по сухому в-ву. Цифровые величины даны для влажности, содержания белка, золы, амилозы и угла вращения. Указаны т-ры клейстеризации, время декстринизации, а также уд. веса безводн. крахмалов. В отдельной таблице приведены данные по вязкости 3%-ного р-ра крахмалов при 90° с периодами нагревания клейстера от 15 до 360 мин. На основе микроскопич. анализа описаны формы крахмальных зерен и даны средние размеры их. Н. Б.

См. также: 9532, 9887, 10017, 10018, 10156, 10157, 11452, 11802; 3951Бх, 4049Бх, 4051Бх.

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

11494. **Влияют ли жировые вещества зерна на спиртовое брожение? Забродский А. Г., Положишник А. Ф.**, Микробиология, 1955, **24**, № 3, 341—347

Для выяснения вопроса влияния жировых в-в проводились опыты с овсяной и кукурузной мукой, показавшие, что жировые в-ва как нормального, так и испорченного самосогреванием зерна, а также плесневелого заметно не влияют на брожение, вызываемое дрожжами. Наблюдаемое уменьшение выходов спирта из дефектного зерна обусловлено продуктами распада белков, образующими с углеводами несбраживаемые дрожжами меланоидиновые вещества. И. Б.

11495. **Опыты по гидролизу багассы в полузаводском масштабе. Маниваннан, Кулур** (A pilot plant study of hydrolysis of bagasse. Manivannan K., Kuloor N. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 3, B117—B121 (англ.)

Проведенные в полузаводском масштабе исследования по кислотному гидролизу багассы и последующему сбраживанию на спирт полученного глюкозного гидролизата показали, что этот процесс для использования отхода произ-ва багассы в условиях Индии экономически себя не оправдывает. Г. Б.

11496. **Хранение дрожжевой матки. Лях А И.**, Спирт. пром-сть, 1954, № 3, 31—32

11497. **Оседание дрожжей при непрерывном сбраживании гидролизатов. Калюжный М. Я., Райцева М. К., Утенкова В. А.**, Микробиология, 1955, **24**, № 3, 348—352

На повышение выходов спирта при сбраживании древесных гидролизатов влияет использование накопленных дрожжей, весьма различных по своим свойствам, вследствие различного возраста. Накопление — оседание дрожжей изучалось по их активности, кол-ву клеток, конц-ии сахара и направления потока сусла. Результаты показали, что скорость оседания пылевидных дрожжей в фильтрованном сусле меньше, чем в нефильтрованном. Скорость оседания зависит от кол-ва клеток в объеме, конц-ии сахара и направления движения сусла. Осевшие дрожжи медленно бродят и дают спирта меньше, чем взвешенные. Сбраживание по непрерывному методу проводится при кол-ве дрожжей 15—20 *г/л* и отборе оседающих дрожжей. И. Б.

11498. **Микроскопический контроль осахаривания. Махер** (Die mikroskopische Überwachung der Verzuckerung. Macher Lorand), Alkohol.-Ind., 1955, **68**, № 8, 183—185 (нем.)

Правильное определение степени осахаривания зрелой бражки иодной пробой обычным путем может оказаться затруднительным. Исследование барды или прокипяченной пробы затора даст более правильные результаты, если наблюдение подобной р-ции производить с помощью микроскопа при увеличении в 200—400 раз. И. Б.

11499. **Определение эфира в спиртных напитках путем гидролиза с увеличенной концентрацией щелочи Шёнеман** (Ester determinations in distilled liquors with increasing alkali concentrations. Schoeneman Robert L.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemist., 1954, **37**, № 3, 921—922 (англ.)

Изучено влияние избытка щелочи при определении эфира в спиртных напитках ранее описанным методом (Official Methods of Analysis, A.O.A.C., 1950, **9**, **17**). При определении эфира в легких и крепких виски и яблочных бренди установлено, что при избытке 5—10 *мл* 0,1 н. NaOH — отклонение результатов 2,6 *г* на 100 *л* (в расчете на этилацетат). При избытке 5 *мл* 0,1 н. NaOH — отклонение 11,0 *г* на 100 *л*. Предложено уточнить кол-во щелочи при определении эфиров вышеуказанным методом. А. Б.

11500. **Сравнение различных методов определения альдегидов в водке. Лафон, Куйо** (Comparaison de differentes methodes de dosage des aldehydes dans les eaux-de-vie. Lafon J., Couillaud P.), Ann. falsific. et fraudes, 1954, **47**, № 547—548, 252—258 (франц.)

Сравниваются 3 метода: ацидометрический, иодометрический, колориметрический, описание которого не закончено. Дано описание методов, указаны их положительные и отрицательные стороны. Приведены 1 диаграмма и 2 фотографии. И. Б.

11501. **Сгущение барды. Вестфаль** (Schlempe-Eindickung. Westphal Georg), Alkohol-Ind., 1955, **68**, № 7, 163—164 (нем.)

Пар, поступающий в одноколонные брагоперегонные аппараты, увеличивает содержание воды в барде на 25%, а в двухколонных на 15% от кол-ва бражки. Рекомендуется применение косвенного обогрева паром с помощью нагревательных элементов и указываются способы использования получающегося конденсата. И. Б.

11502. **Приборы для регулирования наполнения винной тары.**—Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 5, 62—63

11503. **Использование цитрусовых при изготовлении спиртных изделий. Хартман** (Die Verarbeitung

der Zitrusfrüchte zu Spirituosen. H a r t m a n n G.), A l k o h o l-I n d., 1955, **68**, № 9, 213—216 (нем.)

Все представители цитрусовых (апельсины, мандарины, лимоны) используются преимущественно при изготовлении ликеров. В основном используется корка (предпочтительней свежая) вследствие ее ароматич. свойств; сок играет вспомогательную роль. Для сохранения оттенков запаха свежей корки извлечение ароматич. в-в ведется перегонкой под глубоким вакуумом при низкой т-ре. Приводится подробная органолептич. оценка дистиллатов, экстрактов-эссенций и сока; дается общая рецептура приготовления дисталлатов и крепления ликеров. И. Б.

11504. **Цвет солода и пива. К л е б е р** (The color of malt and beer. K l e b e r W.), Brewers J. (Chicago), 1953, **108**, № 3, 18—20, 69 (англ.)

Получение пива более темного цвета обусловлено самим технологич. процессом. Повышение цветности в сусле зависит от воды, применяемой для затирания, pH затора и сусла, кол-ва отварок, продолжительности фильтрации и кипячения, качества хмеля и т. д. Нормальный солод с цветом 0,20 *мл* 0,1 н. иода дает в процессе приготовления пива следующее повышение цветности (на 100 *мл* жидкости): 8,5%-ное лабор. сусло 0,18—0,20, первое сусло 0,40, отфильтрованное сусло (в сусловарочном котле) 0,50—0,60, готовое сусло 0,80—0,90, сусло после охлаждения 0,90—1,00. В процессе брожения цветность снижается на ~0,25 (зеленое пиво получается с цветностью 0,65—0,75). При дображивании ослабления цвета практически не происходит. Цветность готового сусла в варочном цехе 0,80—0,90 можно снизить: установлением pH затора до 5,5 на 0,05, декарбонизацией промывных вод на 0,1, подкислением сусла при кипячении с хмелем на 0,05. Всего на 0,2. После охлаждения сусло будет иметь цветность 0,65—0,75, а после брожения 0,40—0,50. Величина повышения цветности, получаемая при затирании и кипячении, имеет более важное значение, чем цвет исходного солода (в пределах до 0,2), благодаря чему стремление получить лабор. сусло с цветом ниже 0,16 не имеет большого смысла и является чрезмерным требованием к солоду. Некоторые заводы выпускают пильзенское пиво с цветностью 0,35—0,45, что не соответствует цвету оригинального пильзенского пива (0,65). Приведены данные о влиянии различных факторов при соложении и пивоварении на цвет солода и пива и указаны технологич. режимы для получения светлых солодов и пива низкой цветности. Л. Ш.

11505. **Общая сумма минеральных кислот в схеме анализа пивоваренной воды. Н а у м а н** (Der Mineralsäurengesamtwert im Schema der Brauwasseranalyse. N a u m a n n C a r l W.), Brauwelt, 1953, **75**, Ausgabe B, № 9, Beilage «Brauwissenschaft» 155—156 (нем.)

Предлагается ввести в схему анализа пивоваренной воды новый показатель — суммарное содержание анионов минер. к-т SO_3, Cl, N_2O_5. Эта сумма определяется путем пропускания исследуемой воды через ионообменник, вофатитовый катионит, до наступления постоянной кислотности, и титрования 100 *мл* воды 0,1 н. NaOH, с метилоранжем. Если к полученной величине в милливалях прибавить кол-во связанной CO_2, то получают сумму всех анионов, которая должна соответствовать сумме катионов в милливалях. Валь в литре равен граммэквиваленту в-ва в одном литре. Валь/1000=милливалю. Если в воде отсутствует N_2O_5, то можно определить кол-во SO_3 в милливалях по разности между суммой анионов минер. к-т и кол-вом аниона Cl. При наличии в воде N_2O_5, из суммы отнимают кол-во этих анионов и Cl. Введение показателя суммарного содержания минер. к-т упрощает анализ воды и дает возможность для самоконтроля получаемых результатов. Л. Ш.

11506. **Применение ультразвука в пивоварении. Ш р о д е р** (Sound waves save ingredients. S c h r o d e r G. W.), Food Engng, 1953, **25**, № 2, 48—50 (англ.)

Описание прибора и схемы установки для обработки ультразвуковыми волнами сусла в момент его кипячения с хмелем. Расход хмеля сокращается на 30—40%, вкус и аромат полученного пива улучшаются. Т. С.

11507. **Краткий обзор способов получения натуральных игристых вин. Б а н д ь е р а, Ф р а т е л л и М а р е с к а л ь к и** (Cenni sulla preparazione degli spumanti naturali. B a n d i e r a G i a n C a r l o, F r a t e l l i M a r e s c a l c h i S. A.), Italia vinic. et agrar., 1953, **43**, № 9, 103—104 (итал.)

Дается описание способов приготовления натуральных игристых вин: бутылочного (шампанское) и резервуарного. Указывается отличие натуральных игристых вин от шипучих, искусственно насыщ. CO_2. И. З.

11508. **Типовые экстракты как причина помутнения настоек. В а л ь т е р** (Typage-Auszüge als Ursache von Trübungen in Weinbränden. W a l t e r E r i c h), Alkohol-Ind., 1955, **68**, № 1, 10—11 (нем.)

Основной причиной помутнения настоек является выпадение пектиновых в-в сливового экстракта, входящего в состав купажей. При правильном приготовлении сливовый экстракт почти не содержит пектиновых в-в. Для приготовления экстракта применяют только сушеные сливы. Перед обработкой их не следует обдавать кипятком. Сливы, очищенные от косточек, измельчают до кашицы, а затем мацерируют или перколируют. Настой оставляют для самоосветления при низкой т-ре и фильтруют. Н. П.

11509. **Перманганат калия как реактив, в частности для испытания уксусной кислоты. Ш е н к** (Kaliumpermanganat als Reagens insbesondere bei der Prüfung der Essigsäure. S c h e n k D.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 11, 276—278 (нем.)

Реакцию с $KMnO_4$, служившую для определения качества CH_3COOH (разделение на к-ту, годную для пищевых или только для промышленных целей), нельзя считать безупречной. Определение цвета субъективно. Должны быть проведены исследования для определения оптимальных условий проведения этой р-ции М. П.

11510. **Советские исследования по производству хереса. П а в л о в** (Виното Херес в светлината на съветската наука. П а в л о в Д и м о), Лозарство и винарство, 1955, **4**, № 1, 42—51 (болг.)

Обзор советских работ, относящихся к технологии произ-ва хереса из армянских и других сортов винограда и к выяснению характера и роли хересных дрожжей. Библ. 7 назв. З. Б.

11511. **Железо в вине. Н е г р** (L'intérêt des producteurs. Le fer dans les vins. N è g r e E.), Progr. agric. et vitic., 1954, **142**, № 32—33, 77—80 (франц.)

Избыток в вине железа может вызвать железный касс, поэтому необходимы мероприятия по предупреждению попадания в вино железа извне: защита сусла и вина от контакта с металлич. частями аппаратуры, меньшее участие гребней, кожиц и семян, где по преимуществу локализируется железо. Для удаления железа следует применять нетоксич. средства, напр., фитат кальция; применение для этой цели желтой кровяной соли внушает опасения. Н. П.

11512. **Динамика созревания винограда сорта рислинг в Рейнгау. В е г е р** (Der Verlauf der Rieslingreife im Rheingau. W e g e r N.), Dtsch. Weinbau, 1953, **8**, № 21, 580, 581 (нем.)

11513. **Новые направления в контролируемом брожении виноградного сусла в резервуарах под давлением.** — (Modern trends in winemaking controlled fermentation in pressure tanks.—), Austral. Brewing and Wine J., 1953, **71**, № 10, 8, 10 (англ.)

11514. Брожение мозельского вина в резервуарах. **Кильхёфер** (Die Tankgärung beim Moselwein. Kielhöfer E.), Dtsch. Weinbau, 1953, **8**, № 20, 553—556 (нем.)

11515. Опыты брожения при низких температурах. Мозер, Лидерман (Erfahrungen mit der Kaltgärung. Moser Lenz, Liedermann M.), Dtsch. Weinbau, 1953, **8**, № 15, 383—385 (нем.)

11516. Оклейка яблочных вин. Леншин А. С., Виноделие и виноградарство СССР, 1953, № 9, 19—21

11517. О выпадении винного камня из виноградных соков, вин и его предупреждении. Ренчлер, Хаузер (Über die Ausscheidung von Weinstein aus Traubensäften und Weinen und ihre Verhinderung. Rentschler H., Hauser F.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1953, **62**, № 16, 308—312 (нем.)

11518. Механизм оклейки вин альгинатом натрия. Гвелесиани В. П. Виноделие и виноградарство СССР, 1953, № 9, 18—19

11519. Номограмма для определения теплоемкости вин. Мержаниан А. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1954, № 4, 43—44

Предложена номограмма, построенная на основании следующей ф-лы для определения удельной теплоемкости различных вин: $C = [i(100 - э) + 0,35э] / 100 + 0,002t$, где C — уд. теплоемкость вина в *ккал/кг*°C; i — теплоемкость водно-спиртового р-ра той же крепости, что и вино; $э$ — общая экстрактивность вина в *г*/100 *мл*; t — р-ра вина. В номограмме уд. теплоемкость определяется непосредственно без вычислений и дает лишь незначительные отклонения определяемых величин от вычисляемых по формуле. Н. П.

11520. Холод как фактор стойкости напитков. Стабилизация вина холодом. Анке (Le froid, facteur de stabilité des liquides. Un exemple: la stabilisation du vin par le froid. Anquez M.), Inds agric. et aliment., 1954, **71**, № 1, 41—46 (франц.)

Стабилизация бродильных напитков сложнее, чем потребляющихся без переработки, как, напр., молока. Основная цель обработки вина — удаление винного камня. Процесс выделения сводится к образованию насыщ. р-ра и удалению образующегося осадка виннокислых солей. Т-ра охлаждения вина должна быть немного выше его точки замерзания. Охлаждать вино следует быстро без доступа воздуха, при энергичном перемешивании. Описываются холодильные аппараты разных систем, обеспечивающие максим. контакт вина с передатчиком холода. Для охлаждения 1 *гл* вина требуется 1200—1300 фригорий в 1 час при условии предварительного охлаждения в рекуператоре и 2500 фригорий в 1 час при т-ре вина +15°. После охлаждения вино выдерживается в изотермич. танках 6—10 дней. Затем вино фильтруется при —2, —3° и доводится до т-ры помещения в теплообменнике. До обработки вина холодом рекомендуется его оклейка или пастеризация. После обработки вино оставляется стоять на 1—3 месяца. При добавлении сепаратора для льда на установке можно вести вымораживание вина. Н. П.

11521. Термическая обработка вина. Павлов (Термична обработка на вината. Павлов Димо), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 5, 289—294 (болг.)

11522. Влияние термической обработки на состав вина. Политова-Совезенко Т. Н. (Влияние на термичната обработка върху състава на виното. Политова-Совезенко Т. Н.), Лозарство и винарство, 1954, **3**, № 6, 375—380 (болг.)

11523. Техника и экономика при концентрации вин холодом. Керуй (Aspects techniques et économiques de la concentration des vins par le froid. Querouil A.), Inds agric. et aliment., 1954, **71**, № 6, 525—533 (франц.)

11524. Определение окислительно-восстановительного потенциала вина. Липис Б. В. (Детерминаря потенциалулуй де оксидаре ши редучере ал винулуй. Липис Б. В.), Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1954, № 6, 37—39; Грэдинэритул виеритул ши винэритул Молдовей, 1954, № 6, 35—37 (молд.)

Предлагается следить за ходом окислительно-восстановительных р-ций в вине, которые определяют направление процесса его созревания. Рекомендуются приемы определения окислительно-восстановительного потенциала в вине. О. З.

11525. Об определении летучих кислот в винах. Нилов В. И., Ефимов Б. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та виноделия и виноградарства «Магарач», 1953, **4**, 175—180

Обычный метод определения летучих к-т в вине перегонкой с водяным паром в разных вариациях условен и неточен, особенно при присутствии в вине свободной SO_2. Поправки на SO_2 также не всегда дают точные данные. Предлагается для определения летучих к-т в вине при наличии свободной SO_2 пользоваться 2,6-дихлорфенолиндофенолом, который полностью окисляет свободную SO_2, не затрагивая других компонентов вина. Краска вносится в вино перед дистилляцией, а также в ходе ее вместе с приливаемой водой. Описывается техника определения. Р-р краски следует хранить в темноте и не более 2—3 дней. Н. П.

11526. *Железобетонные резервуары для хранения вина.* Заславский В. А., Виноделие и виноградарство СССР, 1954, № 4, 7—9

Указывается на преимущества замены бочечной тары железобетонными резервуарами для хранения вина. Емкость хранилища может при этом увеличиться в 2—2,5 раза. Создаются удобства для механизации процессов выдержки и обработки вина. Приводится техника строительства железобетонных резервуаров, способы их испытания и устранения дефектов. Н. П.

11527. Оборудование для винодельческих заводов на Первой выставке оборудования пищевой промышленности в Париже в 1953 г. Таверньe (La cidrerie au 1^er^ salon de l'équipement des industries et des commerces de l'alimentation. Paris, 1953. Tavernier J.), Inds agric. et aliment., 1954, **71**, № 2, 127—129 (франц.)

Краткое описание центрифуги, фильтров и разливочных машин, используемых при произ-ве сидра. Т. С.

11528 К. Расчет продуктов бродильных и ликеро-водочного производств. Изд. 2-е, испр. и доп. Коробов М. М., Ройтер И. М., Мальцев П. М., Зазирная М. В., Киев, Гостехиздат, УССР, 1954, 192, стр., 8 р. 80 к.

11529 К. Вина и спиртоводочные изделия. Сборник стандартов. Изд. офиц., М., Стандартгиз, 1954, 96 стр. с илл., 3 руб.

11530 К. Развитие пивоваренной промышленности СССР. Веселов И. Я., Хатхан А. С., М., Пищепромиздат, 1955, 192 стр. с черт., 8 р. 30 к.

См. также: 10173; 394Бх, 3958Бх, 3969Бх.

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

11531. Применение полярографии в пищевой химии. Плетиха, Главачёва (Použití polarografie v potravinářské chemii. Pleticha Roman, Hla-

vàčovà Hana), Průmysl potravin, 1953, 4, № 5, 232—234 (чеш.)

Приводятся примеры возможного применения полярографич. методов при исследовании воды, поваренной соли, при анализе пищевых продуктов на содержание металлов (Sn, Fe, Mn и др.), для определения органич. в-в при испытании вин, сахара, консервов, молока, шоколада и т. п., для установления содержания витаминов, органич. к-т, белковых в-в, для обнаружения ферментов и многих других в-в, содержащихся в пищевых продуктах. В. Г.

11532. **Удельная теплоемкость риса, овса и продуктов их переработки. Хасуэлл** (A note on the specific heat of rice, oats and their products. Haswell G. A.), Cereal Chem., 1954, **31**, № 4, 341—342 (англ.)

Определена уд. теплоемкость необрушенного риса — чалтыка, обрушенного и полированного риса, овса и овсяной крупы при измерении их влажности от 10—11% до 17%. Приведены методика определения и числовые величины уд. теплоемкости этих продуктов при различной влажности. Г. К.

11533. **Содержание кальция, фосфора и железа в пшеничной и ржаной муке различного помола. Маркузе, Шаховская** (Zawartość wapnia, fosforu i żelaza w mąkach pszennych i żytnich roznego przemiału. Markuze Zofia, Szachowska Maria), Roczn. Państw. zakł. hig., 1954, **5**, № 1, 79—84 (польск.; резюме русс., англ.)

Исследован 41 образец пшеничной и ржаной муки выработки 1952 г. Кальций, общий фосфор и железо определяли в золе, полученной сжиганием 5—10 *г* муки при 550°. Выявлено, что с повышением степени помола содержание указанных элементов в муке увеличивается. Приведено среднее содержание золы, Ca, P, Fe в пересчете на 100 *г* сухих в-в муки, в зависимости от степени помола. Е. Ш.

11534. **Изучение зависимости мукомольных свойств разновидностей пшениц северо-западных районов США от количества пентозанов, экстрагированных слабой кислотой. Элдер, Лубизич, Мичам** (Studies on the relation of the pentosans extracted by mild acid treatments to milling properties of pacific northwest wheat varieties. Elder Angeline H., Lubisich T. M., Mecham D. K.), Cereal Chem., 1953, **30**, № 2, 103—114 (англ.)

Исследование имело целью установить связь между физ. свойствами водорастворимых пентозанов и свойствами оболочек клеток мягких пшениц северо-западных районов США и разработать метод определения мукомольных качеств. После удаления 80%-ным этанолом свободных сахаров и левозинов мука, мезисятки и отруби четырех пшениц с различными мукомольными качествами были экстрагированы соляной к-той в условиях, препятствующих дисперсии или деградации крахмала. Кол-во экстрагированных пентозанов определялось в виде пентоз. Мука всех четырех пшениц мало отличалась по содержанию экстрагируемых пентозанов, которых было меньше, чем в мезисятках и отрубях. Кол-во экстрагированных пентозанов в мезисятках превышало более чем в 3 раза кол-во их в муке и показало относительно наибольшее различие между пшеницами. Изменением интенсивности обработки отрубей установлено, что не они содержат основное кол-во пентозанов, экстрагируемых слабой соляной к-той. Образцы размолотой пшеницы экстрагировались 2 н. HCl в течение 6 час. при 25°. Исследованием 39 образцов десяти разновидностей пшеницы установлено, что кол-во экстрагированных пентозанов (2,31—3,34%) может служить показателем мукомольных качеств пшениц и выходов односортной муки при размоле на лабор. мельнице. Натурный вес, общее содержание азота и сырой клетчатки не находятся в соотношении с мукомольными качествами. Г. К.

11535. **Для чего нужно кондиционировать пшеницу перед помолом. Новак Н., Мусюк Б.,** Мукомол.-элеват. пром-сть, 1954, № 6, 15—18

При кондиционировании пшеницы перед помолом увеличивается вязкость оболочек и немного разрыхляется эндосперм, что облегчает отделение при размоле частиц оболочек от частиц эндосперма и увеличивает выход высоких сортов муки. Многочисленные работы показали, что повышение при горячем кондиционировании т-ры зерна на 1 драной системе улучшает процесс размола, а при минусовых т-рах на 1 драной выход высоких сортов муки уменьшается. Приведены исследовательские работы и мнения специалистов, подтверждающие целесообразность кондиционирования пшеницы и цифровые величины сопротивления сжатию, скалыванию, срезанию и разрыву эндосперма и оболочек различных пшениц и изменение сопротивления оболочек разрыву в зависимости от влажности. Г. К.

11536. **Специальные сорта сухарей. Рюквардт** (Spezialzwiebäcke — ein begehrter Artikel. Rückwardt Günther), Bäcker und Konditor, 1954, **8**, № 6, 12—13 (нем.)

Приведены рецептуры для 11 сортов сухарей, отличающихся составом и внешней отделкой: питательные, фридрихские, чайные, семиградские, городские, карлсбадские ванильные, «тутифрути», анисовые, «малага», ванильные, миндальные. Отдельные сорта сухарей разрыхляются дрожжами, другие разрыхлителей не содержат. В состав некоторых сортов входит масло, различные добавки в виде аниса, фруктов, миндаля и т. д. В качестве отделки поверхности применяются: белковая глазурь, сахар, сахарный сироп, измельченные миндаль и орехи. Дается описание технологич. процесса приготовления каждого сорта сухарей. Л. Л.

11537. **Обогащение муки и хлебных изделий действующими веществами, заключающимися в самом хлебном зерне, или синтетическими витаминами группы В. Вагнер** (Kann die Anreicherung von Mehl, Brot und Gebäck mit den Wirkstoffen des ruhenden Getreidekornes oder mit den synthetischen Vitaminen der B-Gruppe erfolgen? Wagner Karl-Heinz), Brot und Gebäck, 1954, **8**, № 8, 116—118 (нем.)

Кол-во различных сортов хлеба, необходимое для покрытия потребности в витаминах группы В, значительно превышает, в особенности при хлебе из муки низких выходов, фактич. дневное потребление. Потребность эта не может быть покрыта витаминами В, содержащимися в зародыше и оболочках зерна, удаляемых при произ-ве муки, поэтому необходимо обогащать хлеб синтетич. витаминами группы В. Приведены цифровые данные содержания витаминов В в пищевых продуктах, входящих в дневной рацион, изменения пищевого рациона различных групп населения и содержания в рационах витаминов В, содержания этих витаминов в различных частях зерна, сортах муки и хлеба и в хлебе, обогащенном зародышем и сухими пивными дрожжами. Г. К.

11538. **Стойкая при хранении в жаркое время года «пшеничная основа». Кринс, Каллоуэй, Болман, Ларсен** (Heat stabilized wheat base. Cryns Joseph, Calloway Dorris Howes, Bollman Marion, Larsen R. A.), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1953, **11**, № 1, 5—12 (англ.)

Для замены пшеничной муки простого помола без отсева отрубей, которая в жаркое кремя года не может без ухудшения качества храниться более 6 недель, была приготовлена искусств. смесь, названная авторами «пшеничная основа», из 10 вес. ч. зародыша пшеницы, 45 ч. отрубей, 45 ч. мезисяток и 25 ч. воды. Смесь

пропаривалась 1,5—2 часа при 1 *ати*, высушивалась при 93° до влажности 8% и размельчалась до прохода через сито № 12 стандарта США. «Пшеничная основа» хранилась в герметически закрытом резервуаре при 38°, исследовалась каждые 3 месяца и через год в ней не было обнаружено ухудшения вкуса, запаха и хлебопекарной способности. Смесь из 1 ч. «пшеничной основы» ≫ с 9 ч. муки 50%-ного выхода дает муку, по хим. составу близкую к смеси из равных частей пшеничной муки простого помола и 50%-ного выхода. Из такой смеси после 6 месяцев хранения «пшеничной основы» выпекался хлеб и другие хлебные и мучные кондитерские изделия. Сравнительная органолептич. балловая оценка этих изделий с изделиями из смеси равных частей муки простого помола и 50%-ного выхода не дала разницы в качестве изделий и показала, что пшеничную муку простого помола для выпечки хлебных изделий можно заменять обработанной теплом «пшеничной основой», обладающей большой стойкостью при хранении. Приведены методика исследования, хим. состав и пищевая ценность «пшеничной основы» до и после тепловой обработки, результаты балловой оценки и фотомикроскопич. строения «пшеничной основы» пшеничной муки 50%-ного выхода и смеси этой муки и «пшеничной основы» и изделий из этой смеси. Г. К.

11539. **Производство мучных изделий из морских водорослей. Дейвидсон** (Now-bread from the sea. Davidson Bill), Collier's, 1954, **133**, № 8, 62—66 (англ.)

Указано, что из одноклеточной морской водоросли *algae* можно после сушки и превращения в порошок приготовлять супы, а в смеси с мукой—лапшу, хлебные и некоторые другие пищевые изделия. Г. К.

11540. **Быстрые способы контроля химического состава обогатителей в муке и хлебных изделиях. Мейснер** (Quick tests for enrichment ingredients in cereals. Meisner Donald F.), Baker's Digest, 1953, **27**, № 4, 24—25, 29 (англ.)

Даны методики быстрого определения содержания в муке и хлебных изделиях рибофлавина, ниазина и железа, обычно входящих в состав обогатительных смесей. Г. К.

11541. **Размер бюкс и показатель влажности хлеба. Сиротов В. А.**, Вопр. питания, 1954, **13**, № 5, 48

Проведена серия определений влажности хлеба по ускоренному методу в приборе Тринклера при 130° в течение 30 мин. в бюксах различных размеров из алюминия, латуни, никелированной меди и параллельно сушкой до постоянного веса при 100 —105° в электросушильном шкафу. Наиболее близкие результаты получены при алюминиевых бюксах высотою 15 *мм*, при внутреннем диам. 54 *мм* и толщине стенок и дна 0,5 *мм*. Г. К.

11542. **Оценка хлебопекарной способности муки из мягких озимых пшениц для производства печенья определением ее водопоглотительной способности в щелочной среде. Ямадзаки** (An alkaline water retention capacity test for the evaluation of cookie baking potentialities of soft winter wheat flours. Yamazaki William T.), Cereal Chem., 1953, **30**, № 3, 242—246 (англ.)

Изложена подробная методика определения в щел. среде водопоглотительной способности муки из мягких озимых пшениц для оценки ее пригодности для произ-ва печенья, не требующая поправок на содержание белковых в-в или зольность, как другие физ-хим. методы. Методика разработана на основании исследования 506 образцов 11 разновидностей пшеницы урожаев шести лет. Г. К.

11543. **Производство карамели на поточных линиях при работе по нормальной рецептуре и с уменьшенным количеством патоки. Соколовский А. Л., Манин В. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та кондитер. пром-сти, 1955, № 11, 28—31

Рекомендованы технологич. параметры изготовления карамели на поточных линиях. При нормальной рецептуре влажность карамельного сиропа 14—16%, редуцирующих в-в в сиропе 13—14%; уваривается сироп до карамельной массы (2—2,5% влаги) при давлении пара 5—6 *атм* и максим. разрежении, но не ниже 600—650 *мм* рт. ст. Содержание редуцирующих в-в в карамельной массе не выше 18%. Карамельная масса с т-рой 115—120° охлаждается на охлаждающем аппарате 20—30 сек. На тянульной машине масса обрабатывается 1,5—2 мин., охлаждаясь при этом до 82—84°. Т-ра начинки в летний период должна быть 60—62°, в зимний 65—68°. Отформованная карамель охлаждается на 5-ярусном транспортере 5—6 мин. до т-ры 40—45°. При работе с заменой 75—80% патоки инвертным сиропом влажность сиропа должна быть 14—15%, содержание редуцирующих сахаров 15—16%; влажность карамельной массы 1,8—2,2%; редуцирующих сахаров в ней не выше 20—21%. Т-ра карамельной массы при поступлении на охлаждающую машину должна быть 120—130°, а при поступлении на тянульную машину 90°. Дается подробное описание технологич. процесса и организации труда. Л. Л.

11544. **Топленое масло в шоколаде. Спон** (Boter-vet in chocolade. Spoon W.), Oliën, vetten en zeep., 1954, **38**, № 7, 92—93 (голл.)

Предлагается частичная замена масла какао в шоколадной массе топленым коровьим маслом. Содержание молочного жира, составляющее в молочном шоколаде 5,5%, может быть доведено до 11,5—17%. К. Г.

11545. **Использование газа в кондитерской промышленности. Каппер** (The use of gas in sugar confectionery. Capper H.), Industr. Gas, 1954, **17**, № 203, 332, 334—336, 338, 340—341; № 204, 375, 376, 378, 380, 382, 384, 386 (англ.)

Краткое описание кондитерской аппаратуры, нагреваемой газом. Газовый нагрев осуществляется или непосредственно огнем при помощи газовой горелки, или нагреванием воды (водяная рубашка), или нагреванием при помощи паро-генератора с устройством нагрева пара. Указана большая экономич. выгодность этого способа нагрева. Приведены рекомендации использования газа для различных процессов и видов изделий в кондитерском производстве. В. Р.

11546. **О рецептурах мармеладов и варенья. Гайда** (Zweckmäßige Rezepturgestaltung bei Marmeladen und Konfitüren. Gaida), Lebensmittel-industrie, 1955, **2**, № 3, 61—62 (нем.)

11547. **Сравнительные определения температур плавления масла какао и пищевых жиров. Клейнерт** (Vergleichende Schmelzpunktbestimmungen an Kakaobutter und Speisefetten. Kleinert J.), Rev. internat. chocolat., 1954, **9**, № 11, 329—330, 332—343 (нем.; резюме франц., англ.)

Даны описание и схемы приборов для трех методов определения т-р плавления: по Финке, по АОАС и по Уимперу. Метод Финке рекомендуется как наиболее надежный. Для лабораторий, проводящих массовые анализы жиров с различными диапазонами плавления, рекомендуется спец. прибор, описание и схемы которого приводятся. Сравнительные определения т-р плавления различных образцов жиров с предварительным затвердением при помешивании при 20 и при 0° только для масла какао показали некоторое снижение т-ры начала плавления во втором случае. Снижение т-ры начала плавления масла какао наблюдается лишь при быстром охлаждении масла какао при 0°; 24-часовое выдерживание масла какао при 0° не дает такого снижения. Масло какао, затвердевшее при 32° с помешиванием и затем выдержанное в спокойном состоянии 60 мин.

при 35°, дает т-ру просветления между 35 и 36°, что соответствует β-форме масла какао. М. А.

11548. **Удлинение срока хранения манго посредством покрытия плодов парафином.** Бос, Басу (Extension of storage-life of Fazli mango by coating with paraffin. Bose A. N., Busu G.), Sci., and Culture, 1953, **19**, № 5, 263—264 (англ.)

Плоды манго сорта Фазли покрывались парафином (т. пл. 70—75°) погружением в баню при 80° на 10 сек. Интенсивность дыхания при 37° у парафинированных плодов была в 4,4 раза меньше, чем у плодов необработанных. Покрытие парафином было наиболее эффективно при хранении в условиях пониженных т-р; парафинированные плоды манго после хранения в течение 42 дней при 12,8° и относительной влажности 90% и последующего хранения в течение 2 дней при комнатной т-ре хорошо созрели и имели вкус, цвет и консистенцию свежих спелых плодов. Необработанные плоды при указанных условиях хранения через 6 дней сморщивались, через 12 дней наблюдалось почернение у плодоножки, а через 15 дней — повышенная порча. В. Г.

11549. **Связывание воды мясом и его значение в мясном хозяйстве.** Хамм (Die Wasserbindung des Fleisches und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Hamm Reiner), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1953, **49**, № 7, 153—160 (нем.)

Рассмотрены факторы, обусловливающие способность мяса к связыванию воды, имеющую большое значение при произ-ве ветчинно-колбасных изделий. К основным факторам, повышающим эту способность, причислены: относительно высокое pH мяса; интенсивное измельчение; низкая т-ра при измельчении; добавление р-ров соли низкой конц-ии и высокое содержание в мясе соединительной ткани. Наоборот, понижает водопоглотительную способность: низкое pH; замораживание и согревание мяса в процессе измельчения, добавление р-ров соли высокой конц-ии и незначительное содержание соединительной ткани. В конечном счете почти все явления, связанные с водопоглотительной способностью мяса, обусловливаются знаком и величиной электростатич. зарядов мышечной ткани. Дается обзор литературы. Библ. 44 назв. Л. Ш.

11550. **О качестве современных мясных и колбасных изделий.** Бенк (Ueber die derzeitige Beschaffenheit von Fleisch- und Wurstwaren. Benk E.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1954, **50**, № 12, 314—316 (нем.)

Исследованием многочисленных проб мясных и колбасных изделий за 1951—1954 гг. установлено уменьшение за последние годы кол-ва случаев хим. фальсификации и одновременное учащение подделок гистологич. характера, выражающихся в заниженном содержании ценных ингредиентов, замене их малоценными, напр. свиной шкуркой и т. п. Л. Ш.

11551. **Технология консервирования сосисок и сарделек.** Бармаш А. И., Дыклоп В. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та мясной пром-сти, 1954, № 6, 49—64

Для улучшения качества консервов из сосисок и сарделек предлагается изменить рецептуру фарша и применять 2-кратную стерилизацию при 100°. Дается детальное описание технологич. процесса, разработанного на основании проведенных заводских опытов. А. Е.

11552. **Об определении микрометодом ароматических веществ диацетила, ацетоина и 2,3-бутиленгликоля, образующихся при начинающемся разложении мяса.** Кромрей, Грибель (Über den Nachweis der bei beginnender Zersetzung des Fleisches auftretenden Aromastoffe Diacetyl, Acetoin und 2,3-Butylenglykol mit der Mikrobechermethode. Kromrey Wolfgang, Griebel Constant), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1954, **99**, № 3, 196—210 (нем.)

В начинающем портиться мясе был обнаружен капельным микрометодом диацетил в виде *n*-нитрофенилгидразона, бензгидразона и диметилглиоксима никеля. В очень малом кол-ве он был найден также и в рыбе. Установлено, что на образование в мясе диацетила влияют внешние условия: т-ра, свет, влажность и кислород воздуха. Диацетил образуется только в определенной области pH (больше всего при 6,5—6,9). Авторы считают, что появление в мясе диацетила следует отнести за счет деятельности микроорганизмов. Наряду с диацетилом капельным микрометодом можно обнаружить в начальной стадии порчи мяса ацетоин (ацетилметилкарбинол) и 2,3-бутиленгликоль. Проба на диацетил пригодна для оценки качества мяса только в том случае, если она дает положительный результат. Отрицательный результат не свидетельствует о свежести мяса. Дается обзор литературы по данному вопросу, описание микрометодов определения диацетила, ацетоина и 2,3-бутиленгликоля в мясе. Приводятся 9 микрофотографий. А. Е.

11553. **О содержании микроорганизмов в сырой колбасе и влиянии их на образование порфирина.** Вальц (Über den Keimgehalt in Rohwurstfabrikaten und seinen Einfluß auf die Porphyrinbildung. Walz E.), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 8, 87—89 (нем.)

Образование порфирина в сырой колбасе свидетельствует о наличии порчи и может служить быстрым вспомогательным средством для ее обнаружения. Чем больше было найдено в колбасе микроорганизмов, тем интенсивнее была красная люминесценция в УФ-свете, с помощью которой определялось присутствие порфирина. А. Е.

11554. **Хранение пищевых продуктов в углекислом газе.** Козин Н., Дружинина Л., Заболотский М., Папкова К., Хомутов Б., Сов. торговля, 1954, № 8, 33—36

Описываются опыты хранения в лабор. и магазинных условиях в CO_2 — колбасных изделий, ветчины, жареных и вареных мясных блюд, студня, масла сливочного и топленого, маргарина и вареных резаных овощей. Приведены режимы (т-ра, влажность и конц-ия CO_2) и предельные сроки хранения. Даны схемы устройства контейнеров. Применение CO_2 удлиняет сроки хранения пищевых продуктов в 3—4 раза. А. Ф.

11555. **Основные данные изготовления вареных колбасных изделий.** Линденау (Grundsätzliches zur Kochwurstherstellung. Lindenau Bernhard), Vieh- und Fleischwirtsch., 1954, № 10, 235—238 (нем.)

Даны определение и классификация вареных (включая кровяные) колбасных изделий, указаны характерные особенности их как общие, так и для отдельных видов, изложены основные особенности технологии их изготовления. Л. Ш.

11556. **Влияние нитрита на качество мясных консервов.** Эмпи (Notes on the influence of nitrite on the quality of canned cured meats. Empey W. A.), Refrig. G., 1953, **6**, № 11, 55, 56, 58—61, 62 (англ.)

При низком содержании нитрита продукт не обладает должной окраской и вкусом, а при избыточном — запах, цвет и вкус продукта могут изменяться нежелательным образом, и в банке может образоваться недостаточный вакуум или даже давление благодаря выделению газов из содержимого. Оптимальной является конц-ия 60—105 *мг/кг* $NaNO_2$ или 74—133 *мг/кг* KNO_3. Нитрит должен быть растворен в достаточном кол-ве воды, обеспечивающей равномерное проникновение его в мясо. В тех случаях, когда введение больших кол-в воды невозможно, рекомендуется опрыскивание более конц. р-ром при перемешивании. Г. Н.

11557. **К методике исследования автолитических процессов в мясе. Дроздов Н. С., Журавская Н. К.,** Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 4, 37—40

Указаны основные требования, соблюдение которых обязательно при изучении автолитич. процессов в мясе, в том числе точное фиксирование момента убоя подопытного животного, отбор определенных мышц или группы мышц для исследования, быстрая обработка исследуемого материала при низких т-рах и применение скоростных способов для отдельных определений (молочной к-ты, гликогена). Показано, что при обработке эксперим. данных нельзя прибегать к методу усреднения результатов различных опытов, так как отклонения между этими результатами не связаны с ошибкой метода исследования, а отражают индивидуальные особенности автоматич. процесса в данной мышце. Л. Ш.

11558. **К вопросу об определении нитритов в мясных продуктах и рассолах. Матрозова С. И.,** Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 4, 28—32

Предлагается новый колориметрич. метод определения нитрита натрия в мясопродуктах или рассолах, основанный на р-ции азосочетания сульфаниловой к-ты с 1,8-аминонафтол-2,4-дисульфокислотой в щел. р-ре NH_3. Чувствительность метода 0,000018 *мг* $NaNO_2$ в 1 *мл* H_2O. Относительная ошибка не превышает в среднем 4%. Исключена предварительная операция удаления белков и обесцвечивания рассолов и вытяжек из сырых соленых мясопродуктов. Дается описание метода и сравнение его с методом Грисса. А. Е.

11559. **К вопросу об определении влажности в мясопродуктах. Мартынович Г. А.,** Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 96—100

Для определения влажности в альбумине и мозге трубчатых костей применялся глицерино-рефрактометрич. метод, который оказался более быстрым и точным, чем метод, основанный на высушивании при 100—105°. Глицерино-рефрактометрич. метод основан на том, что при смешении измельченного мясопродукта с глицерином высокой конц-ии происходит переход воды из испытуемого материала в глицерин, конц-ия которого вследствие этого изменяется и определяется затем рефрактометром. Расчет содержания воды производится по специально выведенной для этой цели формуле. В. Г.

11560. **Полярографическое определение нитратов и нитритов в соли и рассоле для засола мяса. Плетиха Р., Кржижова Э.,** Ж. аналит. химии, 1954, 9, № 6, 366—372

Рекомендуетсяураниловый метод для полярографич. определения нитратов в солевых смесях, предназначенных для засола мяса. Если производится определение нитратов и нитритов в рассоле, бывшем в употреблении, необходимо предварительно осадить белки при помощи этилового спирта при нагревании. В смеси солей для скоростного засола нитриты определяются полярографически в среде лед. CH_3COOH. Дается описание метода и обзор литературы. Библ. 28 назв. А. Е.

11561. **Гистологические исследования местоположения жира и его распределения в жареном мясе. Ван Си, Раш, Бейтс, Бирд, Пирс, Ханкинс** (Histological observations on fat loci and distribution in cooked beef. Wang Hsi, Rasch Ellen, Bates Virginia, Beard F. J., Pierce J. C., Hankins O. G.), Food Res. (Chicago), 1954, 19, № 3, 314—322 (англ.)

Исследовано большое кол-во образцов жареного мяса, взятых от определенных мышц с целью определения характера перемещения жира в мясе при жарении. Установлено, что капли жира распределяются в местах расположения коллагена, подвергшегося гидролизу при нагревании, и смешиваются с ним. Величина жировых капель убывает от центра дисперсии к периферии. Это объясняется процессом эмульгирования жира, в котором деградирующий коллаген является диспергирующим агентом, а нагревание мяса — необходимым физ. возбудителем. Подробно рассмотрен вопрос о «нежности» мяса, как решающем показателе при его органолептич. оценке. Приводится описание метода изготовления образцов мяса для гистологич. анализа и 7 микрофото. А. Е.

11562. **Малая камера для обработки водоплавающей птицы. Сердюков А.,** Мясная индустрия СССР, 1955, № 3, 57—58

Описана реконструированная камера для обработки паром тушек гусей и уток, производительностью соответственно 175—350 штук в 1 час. А. Е.

11563. **Способ экстрагирования в производстве рыбной муки. Вагениц** (Extraktionsverfahren in der Fischmehlfabrikation. Wagenitz), Allgem. Fischwirtschaftszeitung, 1953, 6, № 9, 3 (нем.)

В Германии переработка жирной рыбы на муку производится преимущественно по способу горячего прессования, что обеспечивает получение хорошего качества муки и жира. Ранее жирное рыбное сырье подсушивали и экстрагировали бензином, ацетоном, спиртом, трихлорэтиленом и др. Однако небольшое кол-во высококипящих углеводородов и пахучих в-в, присутствовавших в бензине, неполностью удалялось из проэкстрагированного материала и приводило к осмолению продукции; не удавалось удалить из рыбной муки остатков ацетона, трихлорэтилена и других хлорированных углеводородов, которые вредно влияли на здоровье животных при кормлении такой мукой. Применение хорошо очищ. бензина обеспечило получение жира хорошего качества. Намечено обезжиривание влажного рыбного сырья производить путем азеотропной дистилляции с трихлор- или перхлорэтиленом и с полным удалением р-рителя из рыбной муки. В. К.

11564. **Изменение цвета в нагреваемом и ненагреваемом молоке. I. Побурение молока при нагревании. Бертон** (Colour changes in heated and unheated milk. I. The browning of milk on heating. Burton H.), J. Dairy Res., 1954, 21, № 2, 194—203 (англ.)

Описывается метод контроля р-ции побурения при нагревании молока, в частности стерилизованного, основанный на измерении его отражательной способности. Измерения производились на спектрофотометре Бекмана со спец. приспособлением или на отражательном спектрофотометре в интервале спектра от ближнего ультрафиолета до оранжево-красной области. Исследована отражательная способность цельного молока и сливок после разной продолжительности нагревания при 110°, и обезжиренного молока при 95—120°. Показано, что большое влияние на скорость р-ции побурения имеет величина pH молока при нагревании (повышается в щел. зоне pH), а удаление жира не сказывается на скорости р-ции. Добавление формалина предохраняет от побурения. А. Г.

11565. **Содержание незаменимых аминокислот в молочных продуктах. Венкатесвара Рао, Басу** (The essential amino acid content of milk products. Venkateswara Rao R., Basu K. P.), Proc. Soc. Biol. Chemists (India), 1954, 12, 21—22 (англ.)

Содержание незаменимых аминокислот в молочных продуктах, выработанных из коровьего или буйволиного молока, непостоянное. В твороге наблюдается частичное разрушение лизина, изолейцина, метионина, аргинина и треонина. В продукте, называемом «Khoa»

имеет место снижение содержания аргинина, треонина и лизина, что, повидимому, связано с присутствием лактозы. А. Г.

11566. **Изучение распределения азота в пастеризованном молоке при хранении в атмосферных условиях. Ганнери, Сринивасан, Рай** (Studies on the nitrogen partition of heat-treated milk during storage at atmospheric temperature. Gunnery K. S., Srinivasan M. R., Ray S. C.), Proc. Soc. Biol. Chemists (India), 1954, 12, 45 (англ.)

Исследовалось распределение фракций азота в свежем молоке, пастеризованном однократно при 77° и охлажденном до атмосферной т-ры, а также в молоке, пастеризованном дважды при той же т-ре (с перерывом в 8 час.) Определяли азот: общий неказеиновый, небелковый, глобулиновый. Альбуминный азот протеозопептонный находили по разности. При двукратной пастеризации молока и 24-часовом хранении было найдено, что в коровьем молоке содержание белкового азота уменьшается на 7%, а в буйволином на 17% и, соответственно, увеличивается содержание небелкового азота на 2,5 и 11,0%. А. Г.

11567. **Метод определения смачиваемости сухого молока. Ашуэрт, Гантхардт** (A wettability method for powdered milk. Aschworth U. S., Gunthardt Hans), J. Dairy Sci., 1954, 37, № 7, 863—868 (англ.)

Описывается простой метод контроля растворимости сухого молока, основанный на определении способности его к смачиванию водой. Навеску в 2,5 *г* сухого молока пропускают через «чайное ситечко» (16—20 меш) в стакан емк. 250—400 *мл*, на дне которого помещен бумажный фильтр для избежания прилипания порошка к стеклу и неравномерного смачивания его. В стакан вносят из пипетки по стенке 17,6 *мл* воды, нагретой до 30°, и не перемешивая, оставляют на 5 мин. при ~20°. Затем аккуратно очищают стенки стакана и, не встряхивая осадка, сливают р-р через пустой тигель Гуча для отделения несмоченного порошка. 5 *мл* фильтрата помещают в тонкую алюминиевую чашечку и определяют содержание сухого в-ва. Полученный вес, умноженный на коэфф., дает кол-во сухого молока, смачиваемого в течение 5 мин., в процентах. Коэфф. находят, растворяя известную навеску сухого молока в 17,6 *мл* воды и определяя вес сухого в-ва в аликвотной части р-ра, как указано выше. Метод дает воспроизводимость с точностью до 5% и пригоден как для контроля процесса произ-ва, так и условий хранения продукта. А. Г.

11568. **О теории образования масла. Сущность и механика процесса. Казанский** (Über die Theorie der Butterbildung. Das Wesen und die Mechanik des Prozesses. Kasanski M.), Dtsch. Milchwirtsch., 1954, 1, № 1, 9—10 (нем.)

11569. **Микрофлора слизи голубого сыра. Хартли, Езеский** (The microflora of blue cheese slime. Hartley C. B., Jezeski J. J.), J. Dairy Sci., 1954, 37, № 4, 436—445 (англ.)

Проведены микробиологич. исследования слизи голубого сыра, выработанного из сырого молока и созревающего при т-рах 7,8—9,4° и 12,8—14,4°. Установлено, что преобладающими микроорганизмами в слизи сыра, созревающего при т-рах 7,8—9,4°, были *Bacterium erythrogenes*. В сыре же, созревающем при т-рах 12,8—14,4°, господствующей формой микробов были *B. linens*, причем эти микроорганизмы совершенно отсутствовали в слизи сыра, созревающего при т-рах 7,8—9,4°. Отмечено влияние на флору слизи сыра т-ры созревания, техники выработки, типа зерна и метода обработки при свертывании. Л. К.

11570. **Новый метод производства сыра чеддер. Чулак, Хаммонд, Мехарьи** (A new method for cheddar cheese manufacture. Czulak J., Hammond L., A., Meharry H. J.), Austral. Dairy Rev., 1954, 22, № 6, 18, 20, 22, 23 (англ.)

По новой технологии при выработке сыра применялась дополнительно к нормальной молочнокислой культуре культура *Str. durans*, позволяющая проводить второе подогревание массы при высокой т-ре. Сыворотка вся удалялась, сгусток чеддеризовался в течение короткого времени при высокой т-ре, измельчался и солился. Дальнейшая обработка была обычной. Приводится расписание технологич. процесса выработки сыра с указанием применяемых т-р и кислотности. Приготовленный по описанному способу сыр имел хорошие структуру теста, вкус и запах. Указывается, что способ ускоряет созревание сыра и сокращает процесс производства. Л. К.

11571. **Оценка сыра чеддер. Александер** (The grading of cheddar cheese. Alexander W. R.), Agric. Progr., 1955, 28, № 2, 144—150 (англ.)

Сыр оценивается в возрасте не менее чем 4 недели. Оценка проводится по сортам — первый, второй, третий и несортный. Установка м-ва в данное время направлена к постоянной продаже сыра на рынке, для этого сыр оценивается в возрасте 28 дней, причем 2-й сорт и ниже должен продаваться возможно быстрее, остальной сыр отправляется на центральный склад, где должен выдерживаться при надлежащих условиях. На складе сыры еще раз оцениваются в 3-месячном возрасте. Л. К.

11572. **Образование слизи на сыре коттедж. Дейвис, Бейбел** (Slime formation on cottage cheese. Davis P. A., Babel F. J.), J. Dairy Sci., 1954, 37, № 2, 176—184 (англ.)

Проведены исследования скорости образования слизи на сыре коттедж при различных т-рах. Установлена величина pH на различных участках поверхности сыра. Наблюдалась зависимость добавочной бактериальной обсемененности сыра от загрязненной воды, употребляемой для промывания сгустка. Изучено влияние числа бактерий в промывной воде и т-ры инкубации на скорость образования слизи. Выявлена резистентность слизеобразующих бактерий по отношению к нагреванию и влиянию холода. Результаты анализов показали, что способными продуцировать слизь на сыре коттедж были в основном следующие культуры: *Proteus, Pseudomonas, Aerobacter, Alcaligenes, Achromobacter*. Л. К.

11573. **Новая сыромоечная машина. Щедушнов Е. В.**, Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, 3, 120—121

Описана конструкция машины для мойки сыров. Машина компактна и обеспечивает непрерывность процесса. А. Т.

11574. **Автоматизированная линия оборудования для производства плавленого сыра. Ястребов Н.**, Молоч. пром-сть, 1954, № 2, 21—26

Описан расфасовочно-упаковочный автомат для дозировки, формовки и упаковки сыра в алюминиевую фольгу. Вес брусков сыра 30, 60, 100 и 125 *г*. Производительность машины 110—450 *кг* в час. Все операции производятся последовательно по кругу. Для этого служит вращающийся формующий стол с 10 гнездами, в которые закладываются пакеты из фольги. Автомат приводится в действие от электромотора 1,7 *квт*. Наличие трехступенчатой коробки скоростей дает возможность выпускать 42, 48 и 60 брусков в минуту. В. С.

11575. **Мойка молокопроводных линий без демонтажа. Петри** (In-place cleaning of sanitary pipe lines. Petrie E. M.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1955, 34, № 3, 48, 50—51 (англ.)

Оборудование молочных з-дов постоянными молокопроводными линиями с приспособлением для мойки

их спец. р-рами методом циркуляции снижает затраты труда и стоимость мойки, улучшает санитарное состояние молочных з-дов, снижает бактериальную загрязненность оборудования и повышает качество продукции. При мойке пластинчатых пастеризаторов и охладителей, а также гомогенизаторов этот метод дает также удовлетворительный результат. Включение в цепь для мойки плоских охладителей, ванн, танков, сепараторов и молокоочистителей пока не рекомендуется. Для мойки молокопроводов после холодного молока ($\geqslant 38°$) рекомендуется ополаскивание теплой ($\sim 38°$) водой, затем циркуляция моющего р-ра средней щелочности и вторичное ополаскивание водой (т-ра$\sim 50°$). Один раз в неделю, после щел., необходима циркуляция кислого р-ра. При мойке после нагретого молока ($>38°$) кислый р-р должен циркулировать ежедневно, а щел. применять повышенной концентрации. Г. Т.

11576. Пищевой анализ. Идентификация яичного порошка, содержащего ферментативно разрушенный сахар. Скотт (Food analysis. Identification of enzyme-desugarized egg solids. Scott Don), J. Agric. and. Food Chem., 1953, 1, № 18, 1109—1111 (англ.)

Разработан способ идентификации безуглеводного яичного порошка посредством определения в нем глюконовой к-ты, образовавшейся в результате окисления глюкозы перекисью водорода в присутствии оксидазы глюкозы и каталазы. Глюконовая к-та переводится в Na-соль и экстрагируется из порошка смесью воды и метанола (1 : 3), после чего метанол отгоняется и остаток растворяется в воде. Определение глюконата основано на образовании яркожелтого в-ва при взаимодействии с $FeCl_3$, растворенного в буфере (50 *мл* 2 М Na-пропионата, 50 *мл* 0,4 М HCl и 1 *г* $FeCO_3 \cdot 6H_2O$), и проводится как до разделения органич. к-т экстракта (техника капельного анализа применена для предварительного анализа), так и после разделения этих к-т с помощью хроматографии на бумаге, с применением водн. метанола как р-рителя. Коэфф. скорости движения (Rf) глюконата лежит в пределах 0,35—0,5. С.Т.-К.

11577 К. Основы техники пищевой промышленности. Том 1. Паркер (Elements of food engineering. vol. 1. Parker E. M., London, Chapman and Hall. New York, Reinold, 1953, pp. IX+386, front., ill., tables, diagr., 8. 75 doll.) (франц.)

11578 П. Обработка муки для регулирования ее крепости. Уорд (Treatment of flour for controlling its strength. Ward Herbert H.), Канад. пат. 496076; 15.09.53

Муку подвергают действию SO_2 в присутствии паров воды. Кол-во SO_2, добавляемой к муке, колеблется от 0,25 *г/кг* сильной муки до 0,06 *г/кг* для более слабой муки. При этом влажность муки не должна увеличиться более, чем на 0,5%. SO_2 остается в муке в весьма незначительных кол-вах. Б. Г.

11579 П. Окраска частиц зерна. Харрел, Браун (Coloring of cereal particles. Harrel Chastain G., Brown Robert O.) [Pillsbury Mills Inc.]. Канад. пат 498123, 1.12.53

Способ окраски частиц зерна заключается в том, что сухие частицы зерна тщательно смешивают с тонкоизмельченными пищевыми красящими в-вами. Во время смешивания массу подвергают действию пара при давл. 1,0—1,8 *ати* для улучшения проницаемости красящих в-в и фиксирования их в порах частиц зерен. Б. Г.

11580 П. Смесь для применения в производстве хлеба. Селман, Карсон (Composition for making bread. Selman Roland W., Jr, Carson Boyce G.) [De-Raef. Corp.]. Пат. США 2654672, 6.10.53

Патентуется смесь, состоящая в основном из обезжиренной соевой муки, 0,1—16% по весу монокальциевой соли фосфорной к-ты, 0,5—20% углекислого кальция и 0,02—0,2% бромата калия. Г. К.

11581 П. Стабилизированный кислый пирофосфат натрия улучшенного качества для изготовления пончиков и способ его производства. Хаббард, Райт (Stabilized sodium acid pyrophosphate of improved doughnut baking properties and method of producing same. Hubbard Findley E., Wright Felix H., Jr) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2636808, 28.04.53

Раствор NaH_2PO_4, содержащий 0,1—0,2% K_2O и 0,025—0,075% Al_2O_3 (в расчете на NaH_2PO_4), подвергается быстрому испарению, продолжающемуся $\leqslant 12$ сек. Полученный сухой NaH_2PO_4 нагревается до 225—235° в атмосфере с парц.давлением водяных паров 100—140 *мм* рт. ст. до образования $NaH_2P_2O_7$, который выдерживается при этой т-ре в течение 4—6 час. Полученный $NaH_2P_2O_7$ нагревается вместе с 0,5—5% воды в закрытом сосуде для повышения реакционной способности продукта. Ж. К.

11582 П. Сохранение свежести жевательной резины. Стейплс (Maintenance of freshness of chewing gum. Staples Milfred L.) [Ontario Research Foundation]. Канад. пат. 499207, 12.01.54

Свежесть жевательной резины обеспечивается хранением в герметич. камерах при 10—35° и относительной влажности 56,8—53,0%. Сохранение влажности воздуха в этих пределах достигается помещением в камеры насыщ. р-ра $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ или $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Влажность резины при хранении в таких условиях не изменяется, так как находится в равновесии с влажностью воздуха. Ю. Д.

11583 П. Производство сухого концентрата из картофеля или других крахмалистых клубней. Шаул (Process for the production of food preparations from potatoes and similar farinaceous tubers. Schaul Martin Carl) [Mitcham Food Products Ltd]. Канад. пат. 491889, 7.04.53

Запатентован метод произ-ва сухого картофельного концентрата, заключающийся в том, что готовое протертое картофельное пюре смешивают с сухим крахмалом до получения надлежащей консистенции, продавливают полученное пюре через отверстия, запекают, высушивают. Особенность метода состоит в том, что один из компонентов смеси (пюре или сухой крахмал) должен содержать достаточное кол-во оклейстеризованного крахмала и поврежденных крахмальных зерен. Т. С.

11584 П. Процесс обработки мяса. Кемпс (Process for the treatment of meat. Kemps A. W. W.), Англ. пат. 728261, 13.04.55 [Food Manufacture, 1955, 30, № 6, 262 (англ.)]

Патентуется метод посола мяса при помощи р-ра, не содержащего ионов натрия, для чего рекомендуется р-р хлористого аммония. Для улучшения вкуса и цвета добавляется сахар, а также нитриты или нитраты калия, специи, натуральные и синтетич. ароматизирующие в-ва. Посол производится под давлением или часть мясного сока используется как компонент рассола. Пример: 440 *г* мяса были погружены на 44 часа в р-р, содержащий на 1 *л* воды 80 *г* хлористого аммония, 100 *г* сахара и 0,62 *г* нитрата калия. Аналогичная обработка применима и для других мясных продуктов, напр., сушеного или соленого мяса. Калиевые соли также применимы, но аммонийные соли более пригодны для организма. А. Е.

11585 П. Процесс копчения и консервирования рыбы. Аш (Process for smoking and canning fish. Ash Charles S.). Пат. США 2670295, 23.02.54

Процесс копчения и консервирования нежной рыбы и рыбного филе без повреждений состоит в наполнении банок, с уложенной рыбой после эксгаустера, жидкостью, в которой растворен дым, с последующей закаткой и нагреванием. Благодаря летучести дыма последний при нагревании впитывается в рыбу и происходит процесс копчения. Приведена схема расположения оборудования в порядке технологич. процесса. А. Ф.

11586 П. **Способ сохранения в молочном жире натурального свежего запаха. Т е р н б о у** (Process for preserving the fresh natural flavor of butterfat. T u r n b o w G r o v e r D.) [International Dairy Engineering Co.]. Пат. США 2673155, 23.03.54

Метод предохранения концентратов молока, предназначенных для выработки молочных продуктов с натуральным вкусом и запахом свежего молока, от образования в них привкуса, вызываемого нагреванием. Процесс состоит в ступенчатом выделении из молока путем сепарирования высокожирных сливок для произ-ва сухого жира и в добавлении к ним перед пастеризацией лактозы, сахарозы или глюкозы в качестве ингибитора. А. Г.

11587 П. **Молочные продукты** (Milk products) [Golden State Co. Ltd]. Австрал. пат. 158886, 30.09.54

Патентуется способ, устраняющий появление вкуса перепастеризации и тенденцию к образованию старого вкуса в молоке. Для этого в процессе термич. обработки используется р-ция свободного O_2 и образующихся редуцирующих в-в, в результате чего кол-во свободного O_2 становится недостаточным для окисления в-в, вызывающих появление в молоке старого вкуса. В. Н.

11588 П. **Средство для консервирования масла** (Butter preservative) [Nederlandse Organisatie Voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek Ten Behoeve Van De Voeding]. Австрал. пат. 156284, 13.05.54

Способ предохранения сливочного масла от появления в нем рыбного привкуса при хранении, характеризующийся тем, что на какой-либо стадии произ-ва к нему добавляется в кол-ве не более 0,02% диалкилдитиокарбаминовая к-та (в алкильной группе до 4-х атомов С) или ее соли. А. Г.

11589 П. **Парафинирование сыров** (Werkwijze voor het paraffineren van kaas, en volgens deze werkwijze geparaffineerde kaasproducten) [Was de Wit N. V., Was-Import, Export, Fabricatie N. V. D. de Wit Hzn.]. Голл. пат. 74321, 15.03.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14039 (англ.)]

Сыр парафинируется погружением в расплавленную при 150—200° смесь воскообразных в-в и нерастворимой в воде алкилцеллюлозы. Образовавшийся слой не только препятствует плесневению сыра, но и предохраняет его от механич. повреждений. После надреза слой легко снимается целиком. Примерный состав (в вес. ч.) смеси: пчелиного и микрокристаллич. воска по 5, твердого и жидкого парафина по 25, этилцеллюлозы 15 и касторового масла 25. В. Н.

11590 П. **Применение консерванта, полученного из серого ореха** (Juglans cinerca). **Д ж е н с е н, Ш е р м а н** (Food preservative from bytternut tree. J e n s e n L l o y d B., S h e r m a n J o s e p h E.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 494112, 30.06.53

Патентуется способ консервирования пищевых продуктов, в том числе мяса и начинок для пирогов, путем добавления спирт. р-ра антибиотика, полученного из корня растения *Juglans cinerca*. Антибиотик извлекается неводн. растворителем. Т. С.

11591 П. **Применение консерванта, полученного из гравилата** (Geum vernum). **Д ж е н с е н, М и л л е р** (Food preservative from spring avens plant. J e n s e n L l o y d B., M i l l e r W i l l i a m A.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 494116, 30.06.53

Патентуется способ консервирования пищевых продуктов, в том числе мяса при его посоле методом шприцевания и начинок для пирогов, путем добавления спирт. р-ра антибиотика, полученного из гравилата. Антибиотик извлекают неводн. растворителем. Т. С.

11592 П. **Применение консерванта, полученного из репейника** (*Agrimonia gryposepala*). **Д ж е н с е н, М и л л е р** (Antibiotic material (common agrimony). J e n s e n L l o y d B., M i l l e r W i l l i a m A.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 494118, 30.06.53

Патентуется способ консервирования пищевых продуктов, в том числе начинок для пирогов, путем добавления спирт. р-ра антибиотика, полученного из репейника. Антибиотик извлекается неводн. растворителем. Т. С.

См. также: 3149Бх, 3150Бх, 3152Бх, 3890Бх, 3891Бх, 3896Бх, 3899Бх, 3950Бх, 3952Бх, 3961—3968Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

11593. **Изменение сорбционных свойств коллагена под действием деаминизации и разрыхления. П о г о с я н А. В., М х и т а р я н Р. Г., А н д р и а с я н М. А.,** Науч. тр. Ереванск. ун-та, Серия хим., 1954, 44, № 2, 109—120.

Описаны опыты по определению содержания влаги в обычном и деаминизированном гольевом порошке. При деаминизации гольевого порошка содержание азота уменьшается на 0,67%. В результате деаминизации кол-во прочно связанной воды в гольевом порошке повышается, что объясняется заменой аминогрупп коллагена ОН-группами и образованием других групп, связывающих воду. Влага, удаляемая над фосфорным ангидридом, является адсорбционной и связана в основном с пептидными группами коллагена, а остальная влага, удаляемая при 102—105°, является гидратационной, прочно связанной с полярными группами боковых цепей коллагена. И. Э.

11594. **Хранение овчин в тузлучном рассоле.** — Мясная индустрия СССР, 1955, № 2, 43

Длительные опыты хранения овчин в тузлуке при 6,5—28,5° (Семипалатинск, Москва, Баку) показали, что качество овчин, снятой с них шерсти и выделанных из них кож не хуже, чем из овчин сухого посола. Овчины в тузлуке сохраняются более длительное время, чем после посола в расстил. На основе этих опытов мясная пром-сть расширяет консервирование овчин в тузлуке. И. Э.

11595. **Трехфазное дубление жестких кож. П а в л о в Л. П.,** Легкая пром-сть, 1955, № 1, 13—15

Описываются результаты работы по дублению жестких кож трехфазным методом. Кол-во таннидов, их состав и общая продолжительность дубления оставались такими же, как при принятом двухфазном методе. Длительность первой фазы 24 часа, второй 48 час., а третьей 24 часа вместо 24 и 72 час. при двухфазном методе. В последней фазе поддерживалась т-ра 44±1° вместо 41±1° и pH 4,0±0,2 вместо 4,4±0,2. Установлено, что при трехфазном методе танниды поглощаются в основном в средней фазе. Третья фаза служит для додубливания уже прокрашенных кож, а первая — для отработки сока. Дубление заканчивается при более высоких конц-ии таннидов и т-ре и при более низком pH, чем в двухфазном способе, что приводит к лучшему эффекту дубления при одинаковом расходе таннидов. Потери таннидов меньше. Весовой и объемный выход кожи повышается. Повышается число продуба, жесткость, сопротивление вырыванию металлич. шпильки и гигротермич. устойчивость кожи; понижается ее влаго

емкость. Ввиду значительных преимуществ трехфазного дубления предлагается ввести в единую методику многофазный (три, пять) метод дубления жестких кож. Приводится подробная методика дубления жестких кож трехфазным методом. И. Э.

11596. **Влияние солей алюминия при хромовом дублении. Бреслер С. М.**, Легкая пром-сть, 1955, № 4, 44—45

Лабораторные и полупроизводственные опыты совместного дубления хромовыми и алюминиевыми солями показывают, что введение алюминиевых солей в кол-ве до 0,5% Al_2O_3 при применении 1,3% Cr_2O_3 от веса голья способствует более полному использованию хромовой ванны. Кожи получаются более полными, особенно в полах, и имеют гладкую лицевую поверхность. И. Э.

11597. **Плесень в процессах растительного дубления. Адамский** (Pleśń w procesach garbowania roślinnego. Adamski Jerzy), Przegl. skórzany, 1954, 9, № 3, 58—59 (польск.)

Краткий очерк микробиологии плесени, действия плесени на р-ры дубителей и на выделанные кожи, а также способов борьбы с плесенью. Л. П.

11598. **Крашение велюра. I. Эйтель** (Studie zum Veloursfärben. I. Eitel K.), Leder, 1954, 5, № 12, 290—293 (нем.)

Обзор по крашению велюра. Обсуждаются вопросы получения ярких оттенков, равномерности окраски в пределах одной кожи и партии, хороших выходов при раскрое, прокрашивания и устойчивости окрасок к трению. Библ. 8 назв. И. Э.

11599. **Два новых красителя для кожи. Невечежал** (Nowe barwniki do skóry. Niewieczerzał B.), Przegl. skórzany, 1954, 9, № 6, 3 str. obl. (польск.)

Сообщается о выпуске польской пром-стью двух новых кислотных красителей: коричневого резорцинового RG и коричневого кислотного для кожи B2C. Приводится их характеристика и отмечается, что они дают хорошие результаты при крашении хромовой кожи. К. З.

11600. **Жирование хромовых кож с применением поверхностноактивных веществ. Рабе** (Natłuszczanie skór chromowych przy użyciu związków powierzchniowo czynnych. Raabe Edward), Przegl. skórzany, 1955, 10, № 6, Biul. Inst. przem. skorz., 9—12 (польск.)

Проводились лабор. и полузаводские опыты жирования хромовых обувных кож с применением вспомогательных поверхностноактивных в-в и несульфированных масел. В состав жирующей эмульсии входят (в % от веса строганой кожи): 2,16 жирующих в-в и 2,22 эмульгатора. Отмечается, что разработанный метод проведения жирования, давший удовлетворительные результаты и показавший возможность значительного сокращения расхода материалов, требует, однако, уточнения с учетом местных особенностей произ-ва, в частности, характера вырабатываемой продукции. К. З.

11601. **Улучшение качества обувного шеврета. Курайтис С. А.**, Легкая пром-сть, 1955, № 3, 31—32

Проведены сравнительные опыты обработки обувного шеврета различными кол-вами глифталевой смолы, а также последней совместно с другими в-вами (мыло «Монополь», сульфированный рыбий жир, препарат ОП-10). Лучшие результаты по упрочнению обувного шеврета были получены с мылом «Монополь» и особенно с ОП-10. Рекомендуется обрабатывать шеврет во время жирования смесью мыла «Монополь» (1,5%) с глифталевой смолой (2%) или 2% глифталевой смолы с 1% ОП-10, а перед сушкой смазывать лицевую поверхность кожи 7%-ной эмульсией полиметилакрилата. И. Э.

11602. **Аппретирование и покрывное крашение кож. Шнейдер** (Die Appretierung und Deckfarbenzurichtung von Leder. Schneider P.), Chem. Rundschau, 1955, 8, № 4, 62—64 (нем.)

Обзор применяемых и вновь разрабатываемых в настоящее время методов покрывного крашения кож: казеинового, нитроцеллюлозного, водн. дисперсиями полимеров, комбинирование указанных методов, применение полиуретанов, полиамидов и кремнийорганич. соединений. И. Э.

11603. **Отдушистость кожи как результат гидролиза. Боччардо** (Le détachement de la fleur comme consequence de l'hydrolyse. Bocciardo Paolo), Rev. techn. inds cuir, 1953, 45, № 12, 245—246 (франц.)

Между лицевым и ретикулярным слоями шкуры расположен субпапиллярный, в котором находятся сумки волос, сальные и потовые железы, кровеносные сосуды и т. д. Это делает этот слой легко гидролизуемым как бактериальным, так и хим. путем. Слои, лежащие выше и ниже, более устойчивы к гидролизу. Гидролиз в субпапиллярном слое может начаться под влиянием бактерий еще до консервирования или в результате плохого консервирования. Хим. гидролиз может возникнуть в процессе обезволашивания щелочами или сернистыми соединениями. И. Э.

11604. **Каталитическое действие металлов на кожу растительного дубления под влиянием находящейся в атмосфере двуокиси серы. Холл, Миттон** (The catalytic action of metals on vegetable-tanned leather stored in an atmosphere containing sulphur dioxide. Hall R. H., Mitton R. G.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, 39, № 3, 92—96 (англ.)

Было исследовано влияние ряда металлов в виде солей или окислов на кожу, находящуюся в атмосфере, содержащей SO_2. Кожу обрабатывали р-рами или суспензиями соединений мышьяка, бора, кадмия, церия, хрома, меди, свинца, магния, молибдена, никеля, серебра, олова, титана, ванадия, цинка и циркония в кол-ве, равном грамматому металла, деленному на 50000, на 1 *г* кожи. Образцы выдерживали в течение 8 недель в газовой камере с SO_2 при 40° и относительной влажности 75%. После обработки образцы испытывали на сопротивление изгибу. Из испытанных металлов снижают прочность кожи (в возрастающем порядке): олово, медь, бор, цирконий, ванадий. Так как при этом не наблюдалось значительного снижения pH вытяжек из кожи, то возможно, что разрушение произошло не под влиянием SO_2. И. Э.

11605. **Рациональный режим сушки шкурок мерлушки. Френкель Е. Б., Рейнгерц В. А.**, Науч.-исслед. тр. Н.-и. ин-та меховой пром-сти, 1954, № 5, 28—40

Описываются результаты изучения влияния режима сушки при различных методах выделки шкурок мерлушки на качество готового товара. Было изучено влияние т-ры, относительной влажности и скорости движения воздуха при сушке на шкурки, выделанные методом мягчения — дубления и этим же методом с последующим крашением прерывным и непрерывным ходом. Установлено, что шкурки мерлушки, выделанные методом хромового дубления, а также окрашенные, можно сушить при более высоких т-рах, чем принято сейчас, без ущерба для качества шкурок. Рекомендуется следующий режим сушки: т-ра 50—55° (вместо 30—40°), относительная влажность 40%, скорость движения воздуха 1 *м/сек*. При этом режиме продолжительность сушки сокращается с 8—10 час. до 2—3 час. И. Э.

11606. **Дубители V. Фракционирование экстракта квебрахо. Керби, Ноулс, Уайт** (Tannins V. The fractionation of quebracho extract. Kirby K. S., Knowles E., White T.), J. Soc. Leather

Trades' Chemists, 1953, **37**, № 9, 283—294 + Fig. 4 —10 (англ.)

Экстракт квебрахо разделен на 6 фракций: растворимые в ацетоне, эфире, смеси ацетона и эфира, этилацетате, метиловом спирте и нерастворимые. Различие между фракциями изучено посредством двухмерной хроматографии на бумаге, при этом обнаружено 17 основных, 23 второстепенных соединения и 21 соединение, флуоресцирующее в УФ-свете. Поглощение УФ-части спектра было измерено при помощи спектрофотометра. Выделенные фракции характеризуются разным содержанием таннидов и величинами pH. Описаны методики фракционирования и хроматографич. исследования. П. Ф.

11607. Новый способ оценки дубильных материалов. Вольф (Nový spôsob hodnotenia trieslovín. Wolf Juraj), Chem. zvesti, 1954, **8**, № 4, 235—239 (чеш.; резюме русс., нем.)

Для оценки качества дубильных материалов предложено применять новый показатель — содержание дубящих в-в в % к кол-ву органич. в-в, на окисление которых расходуется 100 *г* O_2. Расход O_2 для этого показателя определяют следующим образом: 2 *мл* анализируемого р-ра (с конц-ней дубящих 4,0 *г/л*) доводят до 100 *мл*, добавляют 5 *мл* 25%-ной H_2SO_4, нагревают до кипения, добавляют 30 *мл* 0,1 н. $KMnO_4$, кипятят 10 мин., прибавляют 30 *мл* 0,1 н. $(COOH)_2$ и оттитровывают $KMnO_4$. Проведенные опыты показали, что этот показатель может быть надежным критерием оценки качества дубителей. Л. П.

11608. Проблема растительных дубильных материалов. Джоши (The problem of vegetable tanning materials. Joshi G. C.), Indian Forester, 1954, **80**, № 8, 466—468 (англ.)

Обсуждается проблема изыскания ресурсов для получения растительных таннидов из отечественного сырья в Индии. И. Э.

11609. Получение древесной массы и таннидов гемлокового дерева. Роджер, Кёпп, Гриффин (Hemlock slabs as a source of pulp and tannin. Roger Norman F., Koepp Walter H., Griffin Edward L., Jr), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1954, **49**, № 2, 75—91 (англ.).

Доказывается целесообразность отделения коры гемлока и использования ее для получения таннидов. Измельченная в спец. дробилке щепа гемлокового дерева была фракционирована при помощи сит. Корьевые фракции содержали >10% таннидов. Рассматривается значение этого источника сырья для произ-ва гемлокового дубильного экстракта. П. Ф.

11610. Изучение динамики деминерализации кости. Мальская Б. Б., Сб. студ. работ Моск. технол. ин-та мясной и молочной пром-сти, 1955, № 3, 83—85

Изучалось изменение содержания минер. в-в и влажности в кости в процессе ее деминерализации соляной к-той в шестичанной батарее. В ежедневно отбираемых из последнего чана пробах кости определяли зольность и влажность, а во всех чанах — конц-ию соляной к-ты. Показано, что кривая изменения содержания в кости минер. в-в непрерывно падает, а кривая влажности соответственно повышается, причем обе кривые являются зеркальным изображением одна другой. Содержание минер. в-в в кости к концу процесса 1,2%, а влажность кости 68,9%. И. Э.

11611. Экспериментальные работы по получению зеина. Тот (Zein előállítására vegzett kísérletek. Toth Jenő), Budapesti müszaki egyetem mezőgazd. kém. technol. tanszekenek evk., 1952 III.— 1954. VIII. Budapest, 1954, 184—195 (венг.; резюме русс., англ.)

Для получения зеина пригодны или глютен кукурузокрахмального произ-ва или экстракт из кукурузы. Экстракция производилась 70%-ным спиртом, диффузионным противоточным методом при 50—60°, pH 10 и при постоянном перемешивании в течение двух час. После охлаждения и фильтрации зеин осаждался в холодной воде при pH 6,2, центрифуговался и высушивался в вакууме. Кукуруза после извлечения зеина может быть переработана на крахмал или использована на другие цели. Исследован состав полученного зеина. При проведении работы одновременно были рассмотрены вопросы влияния т-ры на денатурацию, автокатализ и микробиолог. разложение зеина, а также изучены условия его консервирования. Н. Б.

11612 К. Крашение меха. Родионов А. М., М., Гизлегпром, 1954, 215 стр. с илл., 8 р. 50 к.

11613 К. Технология заменителей кожи. (Резиновые детали обуви). (Учеб. пособие для высш. техн. учебных заведений). Зайончковский А. Д., М., Гизлегпром, 1954, 552, стр. с илл., 14 р. 70 к.

11614 Д. Сравнительная оценка методов обезвреживания бруцеллезного кожсырья. Урбан В. П. Автореф. дисс. канд. вет. н., Ленингр. вет. ин-т, Л., 1955

11615 П. Способ получения ферментативных мягчителей для кожевенной промышленности (Procédé de préparation des confits enzymatiques pour l'industrie des cuirs) [Union Chimique Industrielle]. Франц. пат. 1056461, 26.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2116 (нем.)]

Мягчители состоят из измельченного в порошок жмыха семян, содержащих большое кол-во ферментов (клещевины, льняных, хлопковых семян, земляных орехов, соевых бобов), и азотсодержащего в-ва $[(NH_4)_2SO_4]$. К полученной смеси можно добавлять фермент панкреатич. железы. Напр., для мягчения козлины применяют мягчитель из 4 *кг* панкреатич. фермента, 46 *кг* жмыха клещевины и 50 *кг* $(NH_4)_2SO_4$. И. Э.

11616 П. Способ проведения дубления и других мокрых обработок кожи. Поточниг, Либшер (Verfahren zum Gerben und sonstiger Naßbehandlung von Häuten und Leder. Pototschnig Franz, Liebscher Emil). Австр. пат. 178581, 25.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1657 (нем.)]

Для ускорения дубления (или других процессов, напр. отмоки, золения или жирования) обрабатываемый материал, находящийся в свободном состоянии в соответствующей жидкости, подвергают действию механич. колебаний с частотой звука или более низкой. И. Э.

11617 П. Дубильные масла, устойчивые к действию хрома и соли (Huiles de tannage à l'épreuve du chrome et des sels) [Bohme Fettchemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1038833, 1.10.53 [Rev. techn. inds cuir, 1953, **45**, № 12, 253—254 (франц.)]

См. РЖХим, 1954, 22910.

11618 П. Способ получения искусственного лицевого слоя на спилках (Verfahren zur Erzeugung einer künstlichen Narbenschicht auf Spaltleder) [Carl Freudenberg Kommanditgesellschaft auf Aktien]. Пат. ГФР 878544, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8265—8266 (нем.)]

Пропитывают кожу со стороны бахтармы р-ром немодифицированной алкидной смолы, содержащей свободные OH-группы. Р-р содержит также «сшивающий» агент, напр., изоцианат. Р-ритель удаляют испарением и на кожу наносят аппрет обычным способом. Применяют, напр., полиэфир из 3 молей адипиновой к-ты, 1 моля триола (глицерин, гексантриол) и 3 молей бутиленгликоля. И. Э.

11619 П. **Нанесение декоративной окраски на кожу** (Perfectionnements aux procédés de décoration du cuir) [Ets B. Fournier et fils]. Франц. пат. 1056450, 26.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 9, 2116 (нем.)]

На поверхность кожи наносят только в отдельных местах непрозрачную аппретуру. Затем наносят на всю поверхность кожи блестящий окрашенный лак. Этим методом получают блестящий рисунок на матовом фоне такого же тона. И. Э.

11620 П. **Способ придания коже водоотталкивающих свойств. Кауппи** (Method for rendering leather water repellent. Kauppi Toivo A.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2678893, 18.05.54

Для придания коже водоотталкивающих свойств ее обрабатывают р-ром метилполисилоксана. Последний состоит из остатков триметилсилоксана и SiO_2 в таком соотношении, что отношение числа метильных групп к числу атомов Si находится в пределах от 1 до 2,5. Р-р содержит от 1 до 50% метилполисилоксана. И. Э.

11621 П. **Связующий материал, смягчающий кожу. Гелинас** (Leather softening adhesive. Gelinas Thuribe) [Hubbard Shoe Co., Inc.]. Канад. пат. 501876, 27.04.54

Хорошо впитывающийся состав для пропитки кожи содержит натуральный латекс, пропиловый или изопропиловый спирт, касторовое масло или сульфированное касторовое масло. Состав может содержать 18—30% твердого НК, 2—18% пропилового спирта и ~0,8% сульфированного касторового масла; или 23—31% твердого каучука (из них не менее 80% НК), 2—18% пропилового спирта и менее 3% какого-либо обычного смягчающего кожу средства. И. Э.

11622 П. **Способ получения легко снимаемой защитной пленки на изделиях при производстве обуви. Брофи** (Verfahren zur Herstellung eines durch Abziehen leicht entfernbaren Schutzfilmes auf Werkstoffen für die Herstellung von Schuhen. Brophy John Joseph) [United Shoe Machinary Corp.]. Пат. ГФР 901514, 11.01.54 [Leder, 1954, 5, № 9, 233 (нем.)]

Для получения указанной пленки применяют виниловую смолу, напр., р-р поливинилового спирта в р-рителе, не растворяющем аппретуру кожи. Пример: 16,45 ч. поливиниловой смолы, 7,75 ч. дифенилбензилбензоата, 37,9 ч. ацетона и 37,9 ч. воды И. Э

11623 П. **Способ получения синтетических дубителей. Рейхнер** (Verfahren zur Herstellung gerbend wirkender Kondensationsprodukte. Reichner Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ГФР 907894, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 43, 9914 (нем.)]

Синтетические дубители получаются при конденсации CH_2O со смесью сульфокислот алкилбензолов (ксилола, кумола), содержащих в ядре не менее двух подвижных атомов Н, дифенилсульфокислоты и 4,4′-диоксидифенилсульфона или продуктов его взаимодействия с CH_2O в щел. среде. А. Ж.

11624 П. **Непрерывный процесс и аппарат для получения гранулированного клея** (Continuous process and apparatus for producing pearl glue) [Montecatini Soc. Generale per L'Industria Mineraris e Chimica]. Англ. пат. 703007, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 6, 805 (англ.)]

Непрерывный процесс получения гранулированного клея состоит в том, что водн. р-р клея поступает в виде капель постоянного объема через циркулирующую снизу вверх несмешивающуюся с водой жидкость, напр. жидкий нефтепродукт, в первую охлаждающую ванну. В этой ванне происходит поверхностное желатинирование клея. Затем капли автоматически удаляются из нижней части сосуда при помощи центрифугирования. Полное желатинирование происходит во второй охлаждающей ванне, содержащей указанную жидкость, в которой капли находятся в непрерывном вращательном движении. И. Э.

11625 П. **Комбинированная ткань для туфель** (Tissu mixte, en particulier pour pantoufles) [La Pantoufle d'Angoulème]. Франц. пат. 1035245, 19.08.53 [Rev. gén. Caoutchouc, 1954, 31, № 1, № 75 (франц.)]

Ткань представляет собой полотнище из склеенных стеклянных волокон, на одну или обе стороны которого посредством клея на основе натурального или синтетич. латекса наложено полотнище шерстяной ткани. М. М.

См. также: 9982, 9985, 9991, 9996, 9999, 10013, 11228, 11423; 3213Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

11626. **Использование отходов и побочных продуктов производств. Шаррен** (Utilisation de déchets et sous-produits industriels. Charrin V.), Génie civil, 1955, 132, № 14, 269—272 (франц.)

Дается обзор использования в пром-сти Франции отходов и побочных продуктов разных произ-в: шлаков доменного процесса, содержащих Р, шлаков томасовского процесса, пиритных огарков, отходов произ-в Al, отходов обогатительных ф-к, мраморных и доломитовых карьеров, каолиновых и гипсовых разработок, угольной пыли и отработанной газоочистительной массы. Ю. М.

11627. **Состав серной массы на спичках и химизм ее горения. Коккар** (Kemijski sastav i kemizam zigica. Kockar Mladen), Kemija u industriji, 1955, 4, № 1, 15—17 (хорв.)

Серная масса состоит из окислителей, дающих при горении кислород ($KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2), горючей части (S, P и т. п.), наполнителей (цинковые белила, стеклянная мука, окись железа и т. д.), связующих в-в (кожаный и костяной клей и т. п.), стабилизаторов кислотности (цинковые белила, $CaCO_3$ и т. п.), а также органич. и неорганич. красителей. Рассматривается химизм р-ции горения, роль каждого из компонентов, влияние парафинирования и пропитки дерева. А. С.

11628 П. **Регенерация платины из платиновых катализаторов на основе окиси алюминия. Лепард** (Recovery of platinum from alumina base platinum catalyst. Leopard James Glenn) [Universal Polychem Co.]. Пат. США 2710799, 14.06.55

Для выделения Pt из смеси Pt и огнеупорного окисла обрабатывают смесь реагентом, при этом часть окисла металла образует растворимое соединение. Последнее затем растворяют, а нерастворившийся окисел и Pt отделяют. Далее эту смесь обрабатывают сильной щелочью, дающей с остатком огнеупорного окисла растворимое соединение и, растворяя последнее, отделяют Pt в твердом виде. В. Ш.

11629 П. **Способ изготовления силикатного носителя для катализаторов. Маффедзони** (Support de silice pour catalyseurs et procédé pour la fabriquer. Maffezzoni Umberto) [Montecatini]. Франц. пат. 1073404, 24.09.54 [Chimie et industrie, 1955, 73, № 6, 1194 (франц.)]

Носитель состоит из крупинок чистого кремнезема такой разновидности, которая устойчива при применяемой т-ре. Он получается термич. разложением пасты из силиката и этилового полисиликата. З. М.

11630 П. **Способ получения частиц глинозема, обладающих определенной формой. Хокстра** (Manufacture of shaped alumina particles. Hoekstra James) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2680099, 1.06.54

Описан способ получения частиц глинозема сферич. формы. К колл. р-ру глинозема добавляют гексаметилентетрамин, и полученную смесь в виде капель вводят в минер. смазочное масло, в котором при повышенной т-ре в течение ⩾10 час. происходит старение образовавшихся частиц гидрогеля. Отработанное минер. смазочное масло нагревают сначала в контакте с алюмосиликатом при т-рах ~93—204°, а затем в контакте с глиноземом в тех же интервалах т-р, и снова используют для получения частиц глинозема сферич. формы. Н. С.

11631 П. Дегидратирующий состав. Накано (Dehydrating agent. Nakano Naoji). Япон. пат. 6273, 7.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 20, 12343 (англ.)]

Порошкообразная смесь из 500 ч. $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 150 ч. $KAl(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$, 200 ч. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и 100 ч. бентонита размалывается при добавлении 100 ч. геля SiO_2, 100 ч. жидкого стекла в 200 ч. воды. Полученная смесь гранулируется, постепенно нагревается до 800°, выдерживается при этой т-ре в течение 3 час. и охлаждается с образованием пористого, похожего на пемзу продукта. Н. С.

11632 П. Усовершенствование поглотительной массы на основе безводного сульфата меди, применяемой для концентрации газа хлористого водорода (Perfectionnements aux masses absorbantes à base de sulfate de cuivre anhydre utilisées pour la concentration du gaz chlorhydrique) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain]. Франц. пат. 1051885, 19.01.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 5, 958 (франц.)]

Для улучшения поглотительной массы из безводн. $CuSO_4$ молекулярное отношение свободной H_2SO_4 и $CuSO_4$ к $CuCl_2$ в массе (измеренное после абсорбции) доводят до значения между 0,7 и 0,95, изменяя кол-во свободной H_2SO_4. Ю. М.

11633 П. Флуоресцирующие агенты. Фрейермут, Либби, Вильямс (Fluorescent agents. Freyermuth Harlan Benjamin, Libby William Harris, Williams William W.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2676982, 27.04.54

Флуоресцирующие агенты представляют собой соединения (и их соли), имеющие ф-лу (I), где одно R представляет собой OC_2H_5, а другое R — водород. А. К.

$$\left[=CH-C_6H_3(SO_3H)-NHCONH-C_6H_3(R)-R\right]_2 \quad \text{I}$$

11634 П. Приготовление флуоресцирующих вольфраматов. Ротшилд (Preparation of fluorescent tungstates. Rothschild Siegfried) [Philips Electrical Industries Ltd]. Англ. пат. 705024, 3.03.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 16, 9208 (англ.)]

Галоидные добавки (применяемые в качестве плавня) к смеси окислов или при осаждении вольфраматов для получения более однородной структуры и размера частиц шеелита увеличивают послесвечение и поэтому должны удаляться с помощью вторичной прокалки со щел. сульфатами. Вторичная прокалка шеелита с 2%-ным $(NH_4)_2SO_4$ при 950° в течение 30 мин. уменьшает послесвечение на 90%. $CaWO_4$ приготавливается прибавлением Na_2WO_4 к р-ру $CaCl_2$. Осадок промывается для удаления NaCl, смешанного с плавнем $CaCl_2$, и прокаливается в течение 1 часа при 900°. Затем его вторично прокаливают с 2% $(NH_4)_2SO_4$ при 950° в течение 30 мин. Чтобы приготовить фосфор лучшего качества, его дополнительно прокаливают с 1% $CaCO_3$ при 950° в течение 30 мин. И. В.

11635 П. Дважды активированный фосфор для инфракрасных излучений. Леверенц (Doubly activated infrared phosphors. Leverenz Humboldt W.) [Radio Corp. of America]. Канад. пат. 502405, 11.05.54

Фосфоресцирующий материал, чувствительный к ИК-лучам, может содержать (в мол.%): сульфидов 80—2 и селенидов металлов Sr, Ca, Ba, Be и Mg 20—98. Для придания большой чувствительности к ИК-лучам фосфоресцирующий материал кристаллизуют совместно с активаторами, сульфидами и селенидами металлов Eu, Sm и Tb. Ю. М.

11636 П. Прозрачные люминесцирующие экраны (Transparent luminescent screens) [British Thomson-Houston Co. Ltd]. Англ. пат. 702575, 20.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 377—378 (англ.)]

Для получения прозрачных люминесцирующих экранов активатор, Cd и (или) соли Zn обрабатывают в паровой фазе с помощью H_2S или H_2Se; при этом продукт р-ции отлагается на нагретой подложке, в качестве которой служит прозрачная стеклянная пластинка, нагреваемая до 400—600° (или лучше до 550—600°). А. И.

11637 П. Метод приготовления фотопроводящего электрода из селенидов кадмия и цинка. Форг (Cadmium selenide-zinc selenide photoconductive electrode and method of producing same. Forgue Stanley V.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2710813, 14.08.55

Для приготовления фотопроводящего электрода смешивают селениды Cd и Zn (последнего 20—50 мол. %), прокаливают при 800—1200° без доступа O_2 и наносят прокаленный материал тонким слоем на подложку. В. Ш.

11638 П. Метод металлизации поверхности. Бергстрём (Surface metallizing method. Bergström Emil Axel) Пат. США 2702253, 15.02.55

Патентуется метод нанесения на поверхность, не восстанавливающую $SnCl_2$, одного или нескольких металлов из группы: Os, Ir, Pt, Rh, Ru, Pd, Fe, Co, Ni, Cr, Al, Mg и Mn. Поверхность обрабатывают разб. р-ром $SnCl_2$, затем промывают и помещают в р-р $PdCl_2$ и, наконец, погружают в р-р соли желаемого металла. Н. О.

11639 П. Система для нанесения покрытий при помощи газа. Полик (System of gas plating. Pawlyk Peter) [The commonwealth Engineering Co.]. Пат. США 2694377, 16.11.54

Для нанесения слоя окиси меди на теплоизоляционный материал устанавливается обогреваемая снаружи, горизонтально расположенная, продолговатая камера, по длине которой смонтирован ряд подставок для размещения обрабатываемого материала вне контакта с горячими стенками. Для определения т-ры газовой среды камера снабжена термометрич. устройством, а также приспособлениями для подачи и отвода рабочего газа. А. Р.

11640 П. Способ одновременного получения карбидов и газа (Fremgangsmåde til samtidig fremstilling af karbider og gas) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Дат. пат. 79275, 23.05.55

В шахтную печь типа доменной вводят смесь кокса и окиси, гидроокиси или карбоната металла, соответствующего получаемому карбиду. С помощью кислородсодержащего дутья обеспечивают в печи высокотемпературную зону. Холодное или горячее дутье содержит смесь O_2 (не менее 50 об. %), H_2O (пар) и (или) CO_2. Пример: шихта состоит из брикетов с отношением кокса к извести 4 : 1. Состав дутья (в об. %): O_2 71, CO_2 25, N_2 4. Начальная т-ра дутья 25°. Состав отходящего газа (в об. %): CO 97, N_2 2, CO_2 1. Полученный CaC_2 выделяет 235 *л/кг* ацетилена; использование извести 77%. Способ позволяет изменять состав газа, его теплотворную способность, а также получать газ для синтеза метанола. К. Г.

11641 П. Способ обработки мокрым путем карбонатных цинковых руд для получения пигментов и солей цинка. Моро (Procédé de traitement par voie humide des minerais de zinc carbonatés pour l'obtention des pigments et des sels de zinc. Moreau G.). Франц. пат. 1064623, 17.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 463 (франц.)]

Измельченную карбонатно-цинковую руду выщелачивают конц. аммиачным р-ром, чтобы получить конц. р-р Zn. Этот р-р особенно пригоден для приготовления Zn-пигментов и других солей Zn, которые желательно получить, минуя стадию технологич. процесса «цинк — металл». З. М.

11642 П. Способ получения и использование тугоплавкого материала, содержащего окислы хрома. Фей (Matériau réfractaire contenant de l'oxyde de chrome, son utilisation et son procédé de fabrication. Fey Richard) [Gesellschaft für Elektrometallurgie m. b. H.]. Франц. пат. 1073101, 20.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 6, 1193 (франц.)]

Тугоплавкий материал в основном или полностью состоит из смеси окислов Cr (ф-ла CrO Cr_2O_3). Его готовят смешением измельченного металлич. Cr с измельченным Cr_2O_3 или смешением измельченного феррохрома с измельченной хромовой (хромит) рудой, затем эту смесь после прибавления щел. или же щел. зем. солей подвергают обжигу при т-ре $> 1000°$. З. М.

11643 П. Непрерывный метод получения жавелевой воды. (Procédé de fabrication continue d'eau ou d'extrait de javel) [Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine]. Франц. пат. 1070448, 26.07.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1, 100 (франц.)]

Пропускают струю р-ра каустич. соды через охлаждаемые снаружи трубы, сделанные из хорошо проводящего тепло материала. Одновременно через них пропускают Cl_2 (технич. чистый) или же содержащие Cl_2 газовые отходы. Каустич. сода подается в таком кол-ве, чтобы в 1 *л* полученной жавелевой воды содержалось 6—12 *г* свободной щелочи. Ю. М.

11644 П. Метод теплового отверждения фрикционного материала. Батчелор, Кофек (Method of heat hardening of friction materials. Batchelor Clyde S., Cofek Henry J.) [Raybestos-Manhattan, Inc.]. Пат. США 2641801, 16.06.53

Метод теплового отверждения фрикционного материала, содержащего асбест, неотвержденную термопластичную связку и органич. р-ритель для этой связки, состоит в том, что указанный материал подвергается нагреванию при т-ре, при которой в отсутствие р-рителя происходит быстрое отверждение связки на поверхности фрикционного материала. При непрерывном нагревании при такой низкой т-ре испаряется весь р-ритель, и связка упрочняется до состояния неплавкости. Г. М.

11645 П. Способ диспергирования асбеста. Новак (Asbestos dispersions and method of forming same. Novak Izador J.), [Raybestos-Manhattan, Inc.]. Канад. пат. 500963, 23.03.54

Патентуется новый материал и способ его получения путем обработки хризотилового асбеста или его агломерата водн. р-рами органич. пептизирующих в-в. При этом образуются коллоидные р-ры асбеста. В качестве пептизаторов возможно применять водо-растворимые мыла жирных к-т, напр. олеат натрия. Процесс проводят при усиленном перемешивании обрабатываемых материалов. З. Л.

11646 П. Метод получения заменителя поваренной соли с хорошей поглотительной способностью. Калер (Verfahren zur Herstellung eines leicht resorbierbaren Kochsalzersatzmittels. Kahler Hanns). Пат. ГФР 891915, 1.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 8, 1851 (нем.)]

Заменитель поваренной соли получается неполной нейтр-цией адипиновой к-ты калиевой или натриевой солью, имеющей щел. р-цию. Напр.: 146 *г* адипиновой к-ты, 128 *г* K_2CO_3, 93 *г* $KHCO_3$ и 300 *см*^{3} воды перемешивают и выпаривают досуха. Полученный продукт обладает хорошей усвояемостью. А. М.

11647 П. Состав для получения тепла химическим путем. Шапиро (Chemical heating composition. Shapiro Philip J.) [United States Secretary of the Army]. Пат. США 2680063, 1.06.54

Патентуется состав, предназначенный для поддержания т-ры за счет хим. р-ции в пределах от ~ 38 до $\sim 55°$ в течение длительного времени. Состав активируется водой и содержит $\sim 90\%$ порошка Fe и окислительную смесь, в которой в 10 вес. ч. находится $\sim 4,3$ ч. KCl, $\sim 2,2$ ч. $CuCl_2$, $\sim 1,7$ ч. $KMnO_4$, $\sim 1,3$ ч. CuO, $\sim 0,5$ ч. $KClO_3$. В. Ш.

11648 П. Методы растворения борно-кислого натрия после припоя (Werkwijze voor het oplossen van borax na solderen) [N. V. Metallic Industry]. Голл. пат. 74819, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1530 (англ.)]

В ванну, содержащую сильную неорганич. к-ту и H_3PO_4 и (или) H_2CrO_4, согласно голл. пат. 74818 (РЖХим, 1955, 53089) добавляют в кол-ве 0,1—20 *г/л* один или более алифатич. спиртов, имеющих по крайней мере 2 смежные OH-группы, этиленгликоль, глицерол и винную к-ту. При этом соединение B растворяется быстрее. Добавка 5 *г/л* поверхностноактивного в-ва, устойчивого в кислой среде (полиоксиэтиленгликоль), уменьшает потери, происходящие в результате выделения газа. Чтобы предотвратить вспенивание, можно добавить ~ 2 *г/л* органич. фосфата (напр. гексилфосфат). В. Д.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

11649. Коррозия металлов. Мутафчиев (Корозия на металите. Мутафчиев Цв.), Техника (София), 1955, **4**, № 6, 1—6 (болг.)

11650. Коррозия и защита от нее. Сомер (Korrosion og korrosionsbeskyttelse. Somer Erik), Ingr og bygningsvoesen, 1954, **49**, № 13, 176—179 (дат.)

11651. Коррозия и борьба с ней. Стокланд (Korrosjon og korrosjonsbekjempelse. Stokland K.), Norges ind., 1954, **36**, № 12, 239—244 (норв.)

11652. Потенциометрические измерения металлических электродов в коррозионных средах. Фуад Potentiometric study of bimetallic electrodes in corrosive solution. Fuad M. G.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 5, 272 (англ.)

Измерены потенциалы биметаллич. электрода Zn-Cu чистого и амальгамированного Zn в р-рах HCl + $ZnCl_2$, а также исследовано влияние конц-ии $ZnCl_2$ и соотношение между площадью поверхности Zn и Cu. Отмечая хорошую воспроизводимость потенциалов Zn-электрода в солянокислых р-рах, незначительную скорость коррозии Zn и тот факт, что перемешивание не оказывает существенного влияния на потенциал, автор считает, что Zn-электрод ведет себя в этих р-рах как обратимый электрод. А. Ш.

11653. Потенциалы, возникающие при коррозии поверхности монокристаллов алюминия в растворе

соляной кислоты. Камия (稀鹽酸中における アルミニウム單結晶面の腐蝕電位. 神谷功), 科學, Кагаку, 1954, **24**, № 1, 42 (япон.)

Определялась разность потенциалов между определенными плоскостями монокристаллов Al, содержавшего (в %): Si 0,27 и Fe 0,20, в 3 н. HCl. Эта разность между одинаковыми плоскостями равнялась 2—3 *мв*, никогда не превышая 5 *мв*; между плоскостями (100) и (110) она равнялась 14,1—18,7 *мв*, между (110) и (111) 11,3—12,3 *мв* и между (100) и (111) 28,9—32,4 *мв*. Полученные данные согласуются с теми, которые наблюдаются при коррозии монокристаллов. При помощи электронного микроскопа и фотосъемки показано, что плоскость (100) является наиболее стойкой. И. Л.

11654. **Библиография по вопросу коррозии Al в воде. Мак-Кормак, Дейан, Пейдж, Уэйншелбаум** (Bibliography on the corrosion of aluminum in water. MacCormack R. S., Dayan S. S., Paige H., Weinshelbaum H.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953, № CU —1—53 — At — dP— Ch. E, 99 p. (англ.)

11655. **Коррозия магния. Влияние галоидных ионов и тиоцианатного иона. Вада** (マグネシウムの腐蝕反應. 第1報. ハロゲンイオン及びロダンイオンの影響について. 和田悟朗), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 2, 170—174 (япон.)

Коррозия чистого Mg в нейтр. 2 н. KCl, KBr, KJ и KCNS идет в две стадии: вначале с более высокой скоростью, затем ход коррозии замедляется и проходит известное время равномерно. На основании температурной зависимости скорости коррозии (СК), изученной в интервале 10—50°, рассчитаны значения энергии активации (ЭА) коррозии Mg. Для начальной стадии ЭА, смотря по природе электролита, составляет 4,1—8,3 *ккал/моль*. Известную зависимость СК от природы нейтр. соли авторы связывают с электростатич. влиянием ионов, поскольку имеет место параллелизм между величиной ЭА и радиусом анионов электролита, растворенного в воде. В начальной стадии общая СК Mg определяется замедленностью диффузии молекул воды (в случае чистой воды, не содержавшей электролитов). В присутствии нейтр. солей гидроокись Mg обладает иной, менее плотной структурой и контролирующей скорость становится стадия самой хим. р-ции. В последующем, когда поверхность Mg оказывается закрытой уже толстым слоем гидроокиси, СК также определяется диффузионными ограничениями. А. Ш.

11656. **Коррозия цинковых пластин, применяемых для сухих элементов. Кавасаки, Ясумори** (乾電池用亞鉛板の腐蝕について. 川崎元雄, 安盛昭善), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 11, 597—604 (япон.; резюме англ).

Изучение влияния загрязнений (Pb, Cd и Mg) в Zn на коррозию (K) его в водн. р-рах NH_4Cl, $NH_4Cl-ZnCl_2$ и $NH_4Cl = ZnCl_2 = HgCl_2$ показало, что пластины с меньшими загрязнениями имеют меньшую потерю веса, но обладают склонностью к точечной коррозии. Добавка определенных кол-в Pb снижает этот эффект. Влияние поверхностной обработки сказывается в том, что после достаточного электролитич. обезжиривания К Zn-пластин равномерна, а после обезжиривания в бензине неравномерность К возрастает. Установлено также, что $K_2Cr_2O_7$ является эффективным замедлителем К. Соответствующая термич. обработка приводит к более равномерной К и к меньшей потере веса. Наименьшая потеря веса имеет место при отжиге в течение 30 мин. и т-ре 100—130°, наибольшая — при 200°. В. Г.

11657. **Коррозия олова в растворах натрий-алкилсульфатов. Росс** (The corrosion of tin in solutions of sodium alkyl sulphates. Ross T. K.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 1, 10—18 (англ.)

Изучено поведение Sn в водн. р-рах некоторых Na-алкилсульфатов (Na— AC), выяснено влияние числа атомов С-алкильного радикала, положения сульфогруппы и конц-ии р-ра (в пределах от 0,001 до 0,2 *м*). Эксперим. методика сводилась к определению весовых потерь после 30-дневной экспозиции Sn-образцов и к подсчету числа очагов коррозии (К), носившей питтинговый характер. Оба метода дали совпадающие результаты. С помощью спец. опытов выяснено изменение стойкости окисной пленки Sn под воздействием р-ров Na — AC. Общее число мест, пораженных К, которые автор подразделяет на активные и неактивные, с приостановившимся с самого начала процессом К быстро увеличивается, как только длина алкильного радикала возрастает до 12 и более атомов-С. Высказана мысль, что причиной коррозионного воздействия р-ров Na—AC является потеря окисной пленкой ее защитных свойств в присутствии поверхностноактивных молекул. Исходя из этого, предложен следующий механизм К. Адсорбция Na—AC вызывает снижение адгезионных сил, обеспечивающих прочность окисной пленки, и в последней появляются слабые места. В последующем эти участки становятся центрами коррозионных поражений. Более интенсивную К вызывали р-ры Na—AC, сульфогруппа которых находилась в положении (2). Симметричные молекулы Na—AC задерживают коррозию. При малой конц-ии р-ров К невелика, в соответствии с малой адсорбцией, при высокой — преобладает тормозящее действие. Наиболее агрессивны 0,01 *M* р-ры с длинной углеводородной цепью. А. Ш.

11658. **Химические реакции при коррозии металлов. Бернс** (Chemical reactions in the corrosion of metals. Burns R. M.), J. Chem. Educ., 1953, **30**, № 6, 318—321 (англ.)

Рассматриваются причины коррозии Fe вследствие неоднородности его поверхности и наличия примесей. Ввиду того, что потенциалы корродирующих металлов обычно невелики, а перенапряжение водорода велико, то выделение его всегда ничтожно. Однако автор считает, что в присутствии растворенного кислорода возможна деполяризация по р-ции $2H + {}^1/{}_2O_2 = H_2O$, и скорость коррозии увеличивается. Наличие в коррозионной среде сильного окислителя (бихромата) способствует образованию защитных окисных пленок, плотно прилегающих к металлу. Н. М.

11659. **Общий характер микроструктуры окисных пленок на железе. Пайдасси** (Caracteres generales de la estructura micrografica de las peliculas de oxidacion sobre soporte de fierro. Paidassi J.), Bol. Soc., chilena quim., 1954, **6**, № 1, 17—18 (исп.)

Рассмотрение микроструктуры окалины, образующейся при изотермич. окислении Fe на воздухе в интервале т-р 700—1000° (пленки FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 см. РЖХим, 1955, 6797) показало, что при т-ре $<900°$ фазы FeO и Fe_3O_4 имеют столбчатую структуру, ориентированную в направлении диффузии, что свидетельствует о росте зерна в связи с диффузионными явлениями. Выше 900° зерна FeO и Fe_3O_4 ориентированы параллельно границе раздела фаз. Рост зерна происходит при этом тем же путем, что и при рекристаллизации металла. А. Г.

11660. **Процессы роста пленок на поверхности металлов. Пфефферкорн** (Aufwachsvorgänge auf Metalloberflächen. Pfefferkorn G.), Techn. Mitt., 1954, **47**, № 10, 452—454 (нем.)

С помощью электронного микроскопа изучена закономерность роста пленок на Cu, Zn, Ni, Mo, Fe, Ta при окислении кислородом воздуха и при других хим. р-циях в газовой фазе. Установлено, что образующиеся

при этом окислы и другие соединения в большинстве случаев представляют собой пленки, не равномерные по толщине; они имеют вид отдельных игл, расположенных перпендикулярно или наклонно к поверхности металла, пластинок различной формы и т. д. Рост отдельных игольчатых кристаллов (К) происходит не у их основания, т. е. не на границе раздела металл — К, а на верхней части этих К. Изучена зависимость процесса роста К от т-ры. Полученные закономерности имеют прямое отношение к исследованию зависимости каталитич. активности металлич. поверхностей от условий их обработки, напр. нагревания. Так, напр., каталитич. активность CuO зависит от т-ры ее образования, что обусловлено изменением процесса роста игольчатых К и, следовательно, изменением величины поверхности. Показано, что при более низких т-рах возможно получать более развитую поверхность. П. Щ.

11661. Об адсорбционной структуре ржавчин. Скорчеллетти В. В., Тукачинский С. Е., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 6, 651—655

Изучение поведения образцов из малоуглеродистой (0,08%C) стальной ленты в условиях периодич. погружения их в одну из 3 сред: дистилл. H_2O (I способ), 3%-ный р-р NaCl (II способ) и синтетич. морская вода обычного состава (III способ), показало, что при влажностях, лежащих ниже порога коррозии (ПК), изменение веса за короткий срок обусловлено только адсорбцией влаги в порах ржавчины, кривые изменения веса во времени характеризуются при этом отчетливым насыщением и описываются ур-нием $k\tau = \ln a/(a - m_a)$, где τ — время, m_a — кол-во водяного пара, адсорбированного к моменту τ, a — предельное кол-во адсорбированного водяного пара при данной влажности. При влажностях, лежащих выше ПК, на изменения веса, обусловленные адсорбцией, накладываются изменения, вызванные коррозионным процессом, следующие линейному закону $dm_k/d\tau = K$, где m_k — изменение веса за счет коррозии, K — константа скорости, являющаяся функцией относительной влажности и возрастающая с увеличением последней. Путем анализа кинетики изменения веса образца с учетом различий в характере коррозионного и сорбционного процессов получали адсорбционную характеристику ржавчины и зависимость скорости коррозии от относительной влажности атмосферы на одном и том же образце. Изотермы адсорбции (ИА) паров воды на ржавчинах, полученных по способам II и III, имели s-образную форму, характерную для случая капиллярной конденсации влаги, и отличались от ИА паров воды на ржавчинах, полученных по способу I, что свидетельствует о различной структуре ржавчин, сформированных в различных условиях. Ржавчины, образованные по способу I, обладали бидисперсной структурой: первый адсорбционный слой в 3—4 молекулы имел капилляры диам. $\sim 10^{-7}$ *см*, радиус капилляров второго слоя $\sim 3{,}0$—$4 \cdot 10^{-7}$ *см*. Сопоставление кривых, характеризующих структуру с кривыми скорость коррозии — влажность, указывает, что ПК совпадает с величиной относительной влажности, отвечающей конденсации ($\sim$65—70% в случае I и $\sim$50% в случае II и III). Авторы считают, что ПК металла, покрытого ржавчиной, определяется структурой ржавчины (РЖХим, 1953, 2576). А. Г.

11662. Коррозия таллия в присутствии кислорода и влаги. Уэйбер, Стерди (Reaction of thallium with oxygen and moisture. Waber J. T., Sturdy G. E.), J. Electrochem. Soc., 1954, 101, № 12, 583—589 (англ.)

Исследовалась коррозия таллия в атмосфере воздуха, кислорода, гелия при т-рах 38—75° и различной влажности. В сухом воздухе коррозионные (К) потери увеличиваются во времени по кв. параболе, во влажном по куб. При переходе к другим условиям меняется механизм К процесса. В сухом воздухе продукты коррозии состоят из TlO_2, во влажном из TlOH. Кислород принимает участие в К процессе, как деполяризатор. Приводятся значения энергии активации К р-ций и параметры кристаллич. решетки гидроокиси таллия. В. Г.

11663. Влияние температуры на коррозию металлов хлором. Цейтлин Х. Л., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 5, 490—496

Рассматривается действие сухого хлора при высокой т-ре на различные металлы. Первая группа металлов включает Al, Fe и Cu, хлориды которых обладают высокой упругостью паров или сравнительно легко плавятся и по этой причине не могут защитить поверхность металла от действия агрессивного газа. Эти металлы удовлетворительно стойки к хлору только до определенной т-ры. С повышением т-ры металлич. поверхности до предельного значения начинается быстро протекающая экзотермич. р-ция — металлы горят в хлоре. Вторая группа включает Ni и Pb, хлориды которых обладают сравнительно малой упругостью паров. Металлы второй группы реагируют с хлором без заметного выделения тепла, и кривая скорость коррозии — т-ра имеет более плавный характер. Действие хлора на металлы, особенно первой группы, отличается от действия на них других газов (воздух, кислород, CO_2, SO_2 и др.) тем, что сильная коррозия наступает при значительно более низких т-рах. Максим. т-ра удовлетворительной стойкости испытанных металлов к сухому хлору (в°С): Al 130, сталь 260, чугун 220, Cu 150, сталь ЭЯ1Т и ЭЖ17 300, Ni 500, Pb 250. Х. Ц.

11664. Скорость окисления меди в кислороде при высоких давлениях. Мак-Кьюан, Фасселл (High pressure oxidation rate of metals — copper in oxygen. McKewan William, Fassell Martin W. Jr), J. Metals, sec. 1, 1953, 5, № 9, 1127—1130 (англ.)

Изучение скорости окисления электролитич. Cu (СОМ) в кислороде при 600, 800 и 900° в интервале давл. 1—28,1 *кг/см²* показало, что СОМ не зависит от давления. Кривые зависимости увеличения веса от продолжительности окисления соответствуют параболе. По окончании процесса окисления Cu идет процесс окисления образовавшейся Cu_2O в CuO. Константа СОМ при 900° более чем в 300 раз превышает константу скорости окисления Cu_2O. СОМ зависит от давления лишь в тех условиях, когда оксидная пленка состоит только из Cu_2O. CuO относительно непроницаема для кислорода. Рост слоев Cu_2O и CuO зависит только от миграции Cu^+. Предложена следующая схема процесса окисления меди при наличии CuO в окисном слое, т. е. при давлениях кислорда, бо́льших, чем давление равновесия для совместного существования Cu_2O и CuO. Образование Cu^+ и электронов на границе раздела Cu — Cu_2O; миграция Cu^+ и электронов сквозь слой Cu_2O; р-ция между Cu^+ и электронами с CuO с образованием Cu_2O на границе раздела Cu_2O — CuO; миграция непрореагировавших Cu^+ и электронов сквозь слой CuO и р-ция между Cu^+ и электронами с адсорбированным кислородом, в результате которой образуется CuO. И. Л.

11665. Стойкость ряда окалиностойких сплавов на медной основе против окисления при высоких температурах. Деннисон, Прис (High-temperature oxidation characteristics of a group of oxidation-resistant copper-base alloys. Dennison J. P., Preece A.), J. Inst. Metals, 1953, 81, № 5, 229—234 (англ.)

Изучение в отдельности влияния небольших присадок (в %): Be 1—2, Al 2—10, Mg 1, Si 2—3,5 и Cr 0,5—1,5 к Cu на ее стойкость против окисления при высоких т-рах показало, что эффективность этих присадок располагается в приведенном порядке (Be — наиболее, а Cr — наименее эффективен). Малая эф-

фективность Cr обусловлена его незначительной растворимостью в Cu. Способность легирующего элемента к снижению скорости окисления зависит от образования сплошного слоя его окисла на границе раздела металл—окись, могущего оказать препятствие диффузии Cu в связи с высоким электросопротивлением и низким значением числа переноса для 1-валентных ионов Cu. Существование такого слоя обычно сопровождается предпочтительным окислением легирующего элемента. В Cu-Si-сплавах отмечено, что при 900° и выше Si диффундирует от границы раздела металла — окись вглубь сплава, а при более низких т-рах диффузия Si идет в направлении границы раздела, где образуется слой SiO_2. И. Л.

11666. Вопросы коррозии в связи с ванадиевой проблемой в газовых турбинах. Фредерик, Иден (Corrosion aspects of the vanadium problem in gas turbines. Frederick S. H., Eden T. F.), Corrosion, 1955, 11, № 1, 35—49 (англ.)

Изучение коррозионной стойкости аустенитных сталей марок FCB (T) в % C 0,12, Mn 1,5, Ni 11, Cr 17,5, Nb 1,2; G 18B в % C 0,4, Mn 0,8, Ni 13, Cr 13, W 2,5, Mo 2,0, Nb 3,0 и сплава нимоник — 80 в % C 0,09, Mn 0,30, Cr 20, Ti 2,5, Al 0,5, Fe 0,4, Ni остальное в расплавленных V_2O_5 и смеси $V_2O_5 + Na_2SO_4$ при 670 и 820° показало, что добавка Na_2SO_4 значительно ускоряет коррозию. Нимоник—80 обладает более высокой стойкостью, чем аустенитные стали. Сплавы, содержащие Mo, наименее стойки. Скорость коррозии (СК) увеличивается с увеличением т-ры. Cr-покрытие достаточно стойко, но в связи с различными значениями коэфф. расширения основного металла и покрытия практич. применение его мало вероятно. Ниже т-ры плавления золы СК сталей и жаростойких сплавов крайне незначительна; Cu-сплавы подвержены интенсивной коррозии даже при 500°. Различные добавки к смесям $V_2O_5 + Na_2SO_4$ снижают коррозию. Лабор. испытания таких добавок, как ZnO, Al_2O_3 и кизельгур, показали, что при недостаточном кол-ве добавок СК может значительно увеличиться, в то время как при наличии их в кол-вах, выше определенного по отношению к топливу, СК может быть значительно понижена. Добавка MgO не увеличивает СК. Наличие в продуктах сгорания SO_3 уменьшает эффективность добавки MgO, что должно особенно резко проявиться при т-рах ниже 700°. И. Л.

11667. Сплавы для газовых турбин. Влияние состава на стойкость против окалинообразования и коррозии в присутствии V_2O_5. Гаррис, Чайлд, Керр (Gas-turbine alloys. Effect of the composition on resistance to scaling and to V_2O_5 attack. Harris G. T., Child H. C., Kerr J. A.), Iron and Steel, 1955, 28, № 6, 268—271, 283—286 (англ.)

Систематическое исследование влияния состава аустенитных Ni-Cr-Co-Fe-сплавов на окалиностойкость (ОС) с образцами, покрытыми V_2O_5 и без покрытия, показало, что на сплавы со сравнительно невысокой ОС на воздухе присутствие V_2O_5 не оказывает заметного влияния в связи с их сравнительно низкой т-рой эксплуатации. Повышение содержания хрома с 13 до 20% улучшает ОС в отсутствие V_2O_5. Наличие V_2O_5 ликвидирует это преимущество. На сплавах состава (в %): Cr 20, Ni 20, Co 20, C 0,5, остальное Fe, показано, что единственным (из Mo, W, Nb, Ti, V) вредным легирующим элементом является V; присадка 7—8% Mo благоприятно влияет на ОС в присутствии V_2O_5 (при 850°). Сплавы системы Co — Ni — Fe в различных соотношениях при постоянном содержании Cr (20%) показали, что в присутствии V_2O_5 существует небольшая область сплавов, содержащих ~25% Ni и 55% Fe, с резко пониженной ОС (при 850°). При наличии в сплаве (в %): Cr 20, W 3, Mo 3 и Nb 3, эта область расширяется и включает в себя все сплавы, содержащие >40% Fe. Приведены также данные о повышенной стойкости к окалинообразованию Ni-сплавов, содержащих 4% Be. И. Л.

11668. Влияние пятиокиси ванадия на образование окалины на жаростойких сплавах при высоких температурах. Беттеридж, Сакс, Льюис (The influence of vanadium pentoxide on the hightemperature scaling of heat-resisting alloys. Betteridge W., Sachs K., Lewis H.), J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 377, 170—180 (англ.)

Испытано 18 жаростойких сплавов в основном типа Ni-Cr. Определена потеря в весе сплавов при 850° в присутствии V_2O_5 и в отсутствие ее. Получены данные по влиянию коррозии сплавов на их длительную прочность в присутствии V_2O_5 и Na_2SO_4. Металлографич. исследованием в ряде случаев установлена межкристаллитная коррозия. Результаты обсуждены с точки зрения механизма ускорения коррозии в присутствии V_2O_5 и влияния этой коррозии на эксплуатационные свойства сплавов. И. Л.

11669. Окисление обыкновенного серого, ковкого и легированного чугунов при 705°. Камерон (Oxidation of plain, alloyed and ductile irons at 1300 degrees F. Cameron J. A.), Corrosion, 1954, 10, № 9, 295—298 (англ.)

Сравнение скоростей окисления на воздухе обыкновенного серого (с чешуйчатым графитом), ковкого чугуна и высоколегированных чугунов (с чешуйчатым и сфероидальным графитом) при 705° показало, что при длительности испытания до 4000 час. стойкость к окислению ковкого чугуна значительно выше, чем у чугуна с чешуйчатым графитом. Меньшая относительная поверхность сфероидального графита в ковком чугуне, по сравнению с чешуйчатым в обычном чугуне, и большее расстояние между частицами графита в первом случае, по сравнению со вторым, способствуют большей стойкости ковкого чугуна. Чешуйчатый графит окисляется очень быстро. У высоколегированных чугунов эта разница (при 705°) значительно менее резко выражена. Серые чугуны обладают большей стойкостью к окислению на воздухе при 705°, чем литая или горячеобработанная углеродистая сталь, но и эта стойкость не очень высокая (0,7—2 *мм/год*). И. Л.

11670. Коррозия нержавеющих сталей в кислых окислительных растворах. Новый тип коррозионного разрушения сварных соединений. Куртепов М. М., Докл. АН СССР, 1954, 99, № 2, 305—306

Указывается, что сварные соединения нержавеющих сталей в конц. р-рах HNO_3, в р-рах HNO_3 с добавками окислителей при повышенных т-рах подвержены межкристаллитной коррозии (МК) в узкой полосе, примыкающей непосредственно к металлу шва. Такого типа коррозионные разрушения сварных соединений наблюдаются при длительном воздействии агрессивной среды и в более разб. р-рах HNO_3 (<30%) с добавками окислителей, а также в сварных соединениях сталей типа 18-8, стабилизированных Ti, Nb, Mo, Ti + Mo, Nb + Mo. Из внешних условий, вызывающих такую коррозию, основную роль играет коррозионная среда. Сварные соединения с низким содержанием C менее чувствительны к МК. И. Л.

11671. Межкристаллитная коррозия алюминия в HCl и NaOH. Перриман (Grain boundary attack on aluminum in hydrochloric acid and sodium hydroxide. Perryman E. C. W.), J. Metals, 1954, sec. 2, 6, № 5, 661—663 (англ.)

Дискуссионная статья, рассматривающая явления межкристаллитной коррозии (МК) Al в HCl (к-та). Образцы Al с содержанием (в %): 0,0004, 0,004 и 0,023 Fe, 0,002 Cu и 0,001 Si испытывались в 7 и 10%-ной HCl (к-та); Al с 0,001 и 0,009 % Fe в 10 %-ной HCl (к-та).

Высказано предположение, что атомы Fe выделяются по границам зерен и влияют на скорость МК. Опыты, проведенные в 20%-ной HCl (к-та), показали, что скорость МК Al тем больше, чем выше т-ра отжига и чем ниже содержание Fe. Если принять, что Fe в твердом р-ре снижает перенапряжение водорода, то в р-рах с низким содержанием Fe избыточное содержание его по границам зерен ускоряет МК. При большом содержании Fe коррозия по границам зерен и самого зерна будет выравнена и мы будем иметь большую общую коррозию и меньшую МК Невыясненным остался вопрос, являются ли границы зерен катодами или анодами, а также вопрос о склонности к МК идеально чистого Al. В. Л.

11672. **Коррозионная стойкость малолегированных сталей. Хадсон, Станнерс** (The corrosion resistance of low-alloy steels. Hudson J. C., Stanners J. F.), J. Iron and Steel Inst. (London), 1955, **180**, № 3, 271—284 (англ.)

Исследование влияния небольших кол-в легирующих элементов (Ni, Cu, Cr, Al, Mo, V, W. Sb, As, Sn, Cd, Pb, Bi, Ta, Nb, Be) на коррозионную стойкость (КС) малоуглеродистой стали в атмосферных условиях (Шеффильд), при погружении в море (Эмсворт) и в лабор. условиях при переменном разбрызгивании р-ра и подсушивании показало, что малое легирование может эффективно снизить коррозию сталей в атмосферных условиях: за первые 1—2 года скорость коррозии некоторых сталей была в три раза меньше, чем у углеродистой стали; при более длительных испытаниях эффективность еще выше. Наибольший эффект дают присадки Cr, Cu и Ni. Присадки Al и Be также могут быть полезны. Влияние других элементов не сказывается заметно на КС. При погружении в море эффективность легирования меньше, но все же присадка 3% Cr в испытанных условиях за 5 лет снизила коррозию в два раза. Содержание C в углеродистых сталях мало влияет на их КС в атмосферных условиях и при погружении в море. Термич. обработка в этих условиях также не оказывает значительного влияния. Заметное влияние термич. обработки было отмечено при лабор. испытаниях. Коррозионные потери чугунов и углеродистых сталей в условиях погружения в морскую воду мало отличаются друг от друга. И. Л.

11673. **Коррозия труб теплообменника, вызываемая микроорганизмами. Шплиттгербер** (Kleinlebewesen als Urheberi eines Ölkühlerrohrschadens. Splittgerber A.), Maschinenschaden, 1954, **27**, № 11/12, 159—162 (нем.)

Описан случай коррозионного повреждения латунных трубок маслоохладителя трансформатора, охлаждаемых необработанной речной водой. Наблюдалось сильное «обесцинковывание» латуни, приведшее частично к появлению сквозных отверстий в стенках трубок. На поверхности трубок (со стороны охлаждающей воды) обнаружены значительные отложения шлама, хим. анализ которых дал следующие результаты: потеря при прокаливании 6—10%; Fe_2O_3 7—21%; SiO_2 62—69%; $CaSO_4$, $CaCO_3$ и P_2O_5 следы. Исследование под микроскопом шлама показало наличие в нем диатомовых водорослей, составляющих часть грубодисперсных примесей охлаждающей воды. Эти микроорганизмы очень чувствительны к повышению т-ры; при т-ре>30° отмирают, образуя на стенках охлаждаемых трубок отложения. Последние могут либо разлагаться с выделением CO_2, либо служить причиной возникновения микрогальванич. элементов, играя при этом роль катода и способствуя анодному растворению металла трубок (в первую очередь цинка). Средством предотвращения отложений микроорганизмов на трубках может служить освобождение охлаждающей воды от грубодисперсных примесей (фильтрованием) в сочетании с увеличением скорости ее протекания по трубам. О. М.

11674. **Влияние различных травильных растворов на германий. Рёснер** (Einfluß verschiedener Ätzmittel auf Germanium. I. Chemische Wirkung einiger Agenzien auf Germanium. Rösner Oskar), Z. Metallkunde, 1955, **46**, № 3, 225—229 (нем.)

Рассматривается действие различных сред на Ge. Дистилл. и водопроводная воды примерно в одинаковой степени разъедают Ge при комнатной т-ре. С увеличением т-ры коррозия повышается. В HCl (к-та), HBr и HF Ge не корродирует как при комнатной, так и при повышенной т-рах. HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании слегка окисляют поверхность Ge. В некоторых органич. к-тах весовые потери Ge незначительны, поверхность остается блестящей. Гипохлорит натрия является хорошим травителем и при комнатной т-ре. При нагревании до 100° коррозия увеличивается в 10 раз. При травлении Ge в хлорном Fe, особенно в комбинации с HCl (к-та), хорошо выявляется макро- и микроструктура; H_2O_2 слабо действует на Ge. При нагреве на воздухе до 600° поверхность Ge не изменяется. При т-ре свыше 900° образуется тонкая пленка GeO_2. В CO_2 до 500° Ge не корродирует. При многодневном воздействии выявляется структура металла. Из р-ра гипохлорита натрия можно извлечь до 9 % Ge, растворившегося в нем при травлении. Хуже извлекается Ge (до 50%) из травителей, содержащих HF. В. Г.

11675. **Механизм коррозионного растрескивания железа под влиянием нитратов и борьба с ним. Смяловский, Островская, Шклярская-Смяловская** (Mechanizm i zwalczanie zjawiska korozyjnego pękania żelaza pod wpływem azotanów. Śmiałowski Michał, Ostrowska Teresa, Szklarska-Śmiałowska Zuzanna), Roszn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 674—690 (польск., резюме англ.)

Исследована скорость коррозии (СК) Fe, находящегося в напряженном состоянии. Опыты проводились на проволоке диам. 0,45 *мм*, закрепленной с одной стороны и растягиваемой с силой 3 *кГ* при 97—99°. Установлено, что 6 н. NH_4NO_3 (**I**) является более сильной агрессивной средой, чем обычно рекомендуемая для этих исследований смеси $Ca(NO_3)_2$ + **I**. Образцы, полностью погруженные в р-р, медленнее растворяются, чем образцы, смоченные этим же р-ром. В отсутствие атмосферного кислорода СК смоченных образцов затухает, на погруженные же детали влияние кислорода сказывается меньше. Исследование влияния состава Fe на СК показало, что в случае полного погружения в р-р более стойко карбонильное Fe, в условиях же смачивания предпочтение следует отдать мягкой стали (0,09% C и 98,9% Fe). Кривые зависимости времени от усилия растяжения показывают, что для разрыва смоченных образцов требуется меньше усилий, чем для образцов, погруженных в р-р. Исследования также показали, что монокристаллич. феррит не разрушается под действием **I**; в поликристаллич. материалах наблюдается исключительно межкристаллитная коррозия. Одноосновные нормальные карбоновые к-ты жирного ряда оказывают замедляющее действие на СК. В. Л.

11676. **Коррозионное растрескивание нержавеющих сталей. Хигер** (Stress-corrosion of stainless steels. Heger J. J.), Metal Progr., 1955, **67**, № 3, 109—116 (англ.)

Рассмотрены общие закономерности коррозионного растрескивания (КР) нержавеющих сталей. Указывается, что в практич. условиях основную роль играют остаточные напряжения, а не приложенные. Эти случаи КР относятся к изделиям, изготовленным в условиях холодной деформации и сварки. Исключением является случай межкристаллитного растрескивания, связанный с неблагоприятной структурой металла. При-

ложенные напряжения лишь усиливают действие остаточных напряжений. Мнение о том, что единственной причиной транскристаллич. КР нержавеющих сталей является разъедание квазимартенсита, образующегося в стали в процессе холодной деформации, противоречит случаям КР сталей 309 и 310, которые не имеют склонности к образованию квазимартенсита. Чаще всего КР нержавеющих сталей наблюдается в средах, содержащих хлориды, но известны случаи такого растрескивания в расплавленном NaOH, H_2SO_4 и влажном H_2S, не содержащих хлоридов. КР не наблюдается в условиях быстрой равномерной коррозии. Повидимому КР связано с местным разрушением пассивного слоя, которое под действием остаточных или приложенных напряжений усиливается. И. Л.

11677. Коррозия алюминиевых сплавов под действием статических напряжений. Чампион (The interaction of static stress and corrosion with aluminium alloys. Champion F. A.), J. Inst. Metals, 1955, **83**, № 8, 385—392 (англ.)

Исходя из известных данных, влияющих на механизм коррозионного растрескивания (КР) (характер коррозионной среды, условия нагружения, хим. состав сплавов и их обработка) Al-сплавов под действием статич. напряжения, автор приходит к выводу, что большинство Al-сплавов, даже при наличии в них склонности к межкристаллитной коррозии, не обнаруживают КР; получение в этих сплавах путем изменения состава или соответствующей термич. обработкой повышенных механич. свойств сопровождается появлением склонности к КР. Случаи КР в эксплуатационных условиях очень редки. При растягивающих напряжениях склонность к КР больше, чем при изгибающих. Сжимающие напряжения не вызывают КР. При направленности структуры, напряжения, параллельные этому направлению, значительно менее вредны, чем действующие в перпендикулярном направлении. Промышленная и морская атмосферы вызывают КР при 80% относительной влажности; в сплаве, очень подверженном КР, оно может быть вызвано и в условиях малоагрессивной среды. Для сплавов Al-Cu-Mg-Si и Al-Cu-Mg эффективная защита достигается плакировкой чистым Al, а для сплавов Al-Zn-Mg-Cu — плакировкой сплавом Al-1% Zn. Покрытие можно наносить и методом разбрызгивания. В ряде случаев полезна покраска; в случае отсутствия защитного металлич. покрытия перед покраской рекомендуется подвергать Al-сплав анодированию. И. Л.

11678. Коррозия 12%-ной хромистой нержавеющей стали в напряженном состоянии. Баджер (Stress corrosion of 12% Cr stainless steel. Badger W. L.), SAE Trans., 1954, **62**, 307—313 (англ.)

Рассматриваются вопросы коррозии Cr-стали в напряженном состоянии. Указывается, что при работе компрессорных лопаток, изготовленных из 12%-ной хромистой стали, наблюдаются случаи их растрескивания, трещины наблюдались только на рабочей кромке и носили межкристаллитный характер. Растрескивание связано с т-рой, которая в свою очередь определяет влажность среды. В произ-ве рабочие кромки лопаток подвергаются полировке на кругах, что иногда вызывает нагрев их до т-р структурных превращений; в результате этого образовывается мартенсит в очень напряженном состоянии. Коррозионное растрескивание такой стали быстро обнаруживается в HCl к-те (1 : 1) + 1% SeO_2. Испытания, проведенные в этой среде с полосками стали с 12% Cr, при растягивающих напряжениях показали, что растрескивание происходит лишь при больших растягивающих напряжениях, в несколько раз превышающих рабочие напряжения. Следовательно, причиной растрескивания являются остаточные напряжения. Отпуск стали при 510° снимает эти напряжения, и коррозионного растрескивания у отпущенной стали не наблюдается, что одновременно говорит о том, что процесс растрескивания не может быть объяснен только влиянием водорода. Испытания трех марок 12%-ной Cr-сталей, легированных другими присадками, (в %): C 0,12, W 3 и Ni 2; C 0,3, Mo 3 и V 0,25; C 0,20, Mo 1, W 1, V 0,25), показали, что при одинаковой твердости эти стали обладают более высокой стойкостью против коррозионного растрескивания, чем сталь с 12% Cr без других присадок. И. Л.

11679. Местная коррозия металла в паровых котлах. Часть II. Паркинс (Localised corrosion in steam boilers. Part.2. Parkins R. N.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 3, 79—81 (англ.)

Рассматривается механизм возникновения местной коррозии в неплотных заклепочных швах при контакте напряженного металла (М) с щел. концентратом котловой воды. Коррозия (К) имеет электрохим. характер, находится под катодным контролем; основным агрессивным агентом является щелочь, растворяющая продукты К. В результате разложения образующихся ферроатов Na вследствие разбавления р-ра или доступа O_2 в трещинах выпадает магнетит. Для предотвращения этого вида К в котловую воду добавляются Na_2SO_4, $NaNO_3$, кислые фосфаты Na, а также некоторые органич. в-ва. Действие этих добавок сводится к устранению «свободной» щелочи из котловой воды или созданию защитной пленки на поверхности М. Коррозионно-усталостные трещины возникают при одновременном действии на М переменных напряжений (ниже обычного предела прочности) и агрессивной среды. Трещины эти имеют транскристаллитный характер и часто заполнены продуктами К. В основе рассмотренного процесса лежит анодность пластически деформированного М в месте конц-ии напряжений по отношению к остальной поверхности М. Характер агрессивной среды здесь не имеет значения, но сильная К может вызвать общее разрушение М. Хим. обработка воды здесь менее эффективна, чем при щел. растрескивании, так как переменные напряжения разрушают оксидную пленку; положительные результаты дает устранение переменных напряжений, а также упрочнение поверхности М дробеструйной обработкой. При местном перегреве М возможно также возникновение термоэлектрич. коррозионных элементов в связи с разностью т-р, вызванной наличием отложений или пленочного кипения воды. Повреждения труб из-за местного перегрева могут быть связаны также с термич. напряжениями в М. Защита от местной К, характеризующейся обычно значением pH среды 9 и потенциалом —0,6 *в*, может быть достигнута повышением pH и изменением потенциала М (катодная защита или пассивация сильными окислителями). А. М.

Часть I см. РЖХим, 1955, 44989.

11680. Коррозия стали под действием связанного кислорода котловой воды. Кауфман, Тротман, Шнарренбергер (Action of boiler water on steel — attack by bonded oxygen. Kaufman C. E., Trautman W. H., Schnarrenberger W. R.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 4, 423—432 (англ.)

Коррозия котельного металла, часто вызываемая р-цией $4H_2O + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$, т. е. действием «связанного» кислорода, в обычных условиях приводит к образованию защитной пленки продуктов коррозии (магнетита), однако во многих случаях пленка разрушается под действием концентрата котловой воды, образующегося в результате глубокого упаривания ее на участках, где высокое теплонапряжение и повышенная т-ра металла сочетаются с ослабленной циркуляцией и недостаточным омыванием поверхности металла водой. Разрушение пленки вызывается в основном свободной щелочью, содержащейся в котловой воде. Действие связанного кислорода проявляется в виде щел. растрес-

кивания металла, возникновения коррозионно-усталостных трещин, общего разъедания, пароводяной коррозии и водородной хрупкости металла (ВХМ). Явление ВХМ изучалось в лабор. условиях в дистиллате, 20—40%-ном р-ре NaOH, в том же р-ре с добавками Na_2SO_3, $NaNO_3$, NH_4OH, $Na_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ при длительности опытов от 3 до 72 час. при т-рах от 200 до 500°. В опытах с дистиллатом хрупкость не наблюдалась; среда здесь была однофазная, так как т-ра (475°) была выше критич.; в опытах с р-рами NaOH имела место 2-фазная среда. Опыты выявили важную роль т-ры. При 200° 40%-ный р-р NaOH через 18 час. не вызвал водородную хрупкость металла. При 475 и 500° почти во всех случаях р-р щелочи вызвал упомянутую коррозию. Опыт с сульфитом показал, что связывание кислорода не предотвращает разрушения металла. Глубина слоя металла, пораженного хрупкостью, увеличивалась с увеличением продолжительности опыта. Добавка достаточного кол-ва окислителей устраняла водородную хрупкость металла. Опыты с аммиаком доказали, что он не защищает металл. Для устранения явлений коррозии под действием связанного кислорода автор рекомендует: 1) улучшать деаэрацию питательной воды, применяя, где это возможно, сульфитирование; 2) поддерживать оптимальную щелочность котловой воды с учетом ее глубокого упаривания; 3) следить за состоянием отражательных перегородок в топке и изоляции во избежание местных перегревов; 4) применять хим. очистку котла от отложений продуктов коррозии; 5) предотвращать загрязнение питательной воды окислами Fe, применяя летучие амины или аммиак; 6) обеспечивать интенсивную циркуляцию котловой воды, применяя в случае надобности спиральные вставки в трубах. А. М.

11681. **Работы в области коррозии при трении, проводящиеся в Исследовательской машиностроительной лаборатории в Торнтонхолле.**— (Fretting corrosion work at M. E. R. L.—), Times Rev. Ind., 1955, 9, № 99, 30 (англ.)

Указывается, что продуктами разрушения при коррозии при трении (КПТ) является смесь мельчайших частиц металла и его окиси. При помощи электронного микроскопа показано, что в начальной стадии КПТ инструментальной стали основную роль играет механич. фактор. Исследована для стали К9 (состава (в %): С 1, Mn 1,5 и W 0,5) зависимость между скоростью КПТ и нагрузкой, влажностью атмосферы и числом колебательных циклов. Установлено, что чем лучше притериты трущиеся поверхности, тем больше точек соприкосновения подвергается коррозии; но глубина коррозии при этом небольшая. Возможность образования глубоко прокорродировавших участков увеличивается при малом числе соприкасающихся при трении точек, размеры же прокорродировавшей поверхности при этом уменьшаются. Повышение нагрузки приводит к расширению корродировавшей поверхности, а на глубину коррозии величина нагрузки не оказывает большого влияния. С повышением числа колебаний увеличивается почти в одинаковых размерах как глубина коррозии, так и суммарная поверхность коррозионных участков. Если одна из трущихся поверхностей является сталью К9, а другая Ni или Cr, то на стали образуются участки очень глубокой коррозии. Поверхность Ni также сильно разрушается, но поверхность Cr едва меняется. При относительной влажности 45% скорость КПТ стали в контакте с Ni увеличивается в 9 раз, а с Cr в 3 раза по сравнению с парой сталь — сталь. При относительной влажности (100%) скорость КПТ стали при контакте с Cr та же, что и при контакте со сталью. Cr же практически при этом не подвергается износу. Фосфатирование стальных поверхностей с последующей пропиткой парафином предохраняет сталь от КПТ. Для Al также рекомендуется фосфатирование, а особенно анодирование. И. Л.

11682. **Влияние скорости движения горячей воды на образование накипи и связанную с этим коррозию оборудования.** Хазе (Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf den Ausfall der Härtebildner und damit verbundene Korrosionen an Warmwassergeräten. Haase L. W.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 2, 81—84 (нем.; резюме англ., франц.)

Схематически описывается влияние скорости движения и т-ры воды на процессы образования карбонатной накипи и на коррозию металла трубопроводов. Исходя из условий теплопередачи и гидравлич. режима течения воды, предложено для нагревания воды применять трубы с полыми цилиндрич. вставками и снабженные снаружи ребрами. Высокие скорости воды при ламинарном движении ее в кольцевом пространстве между трубой и вставкой позволяет устранить коррозию и накипеобразование. Необходимая конечная т-ра горячей воды обеспечивается в результате смешения нагретой воды из кольцевого пространства с более холодной водой, движущейся внутри полой цилиндрич. вставки. А. М.

11683. **К вопросу избирательной коррозии цинка.** Заболотный И. И., Кримерман Б. М., Ковтун В. П., Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 6, 655—659

Исследованы явления избирательной коррозии (К) листового Zn с содержанием (в %): Pb 0,9, Cd 0,12, Fe 0,03, при контакте с парафином, шеллаком, асфальтом и канифолью в условиях воздействия р-ров к-т (H_2SO_4, HCl, NHO_3) и смеси последних 2 к-т. Для колич. оценки К применялся индикатор глубины, с помощью которого толщину прокорродировавшего слоя Zn можно было точно промерить на разном расстоянии от полифазной границы. Интенсивную К возле слоя кислотоизолирующего в-ва авторы связывают с влиянием адсорбции пузырьков H_2, более прочно удерживающегося в этом участке. В неокисляющих средах (HCl (к-та), H_2SO_4) закрытые H_2-участки поверхности служат дополнительными микрокатодами. В р-рах HNO_3 такие участки являются частично экранированными. Вследствие этих причин в обоих случаях возле границы с кислотоизолирующими в-вами имеет место усиленная местная К. А. Ш.

11684. **Нитевидные продукты коррозии на железе, находящемся в охлаждающем рассоле.** Томпсон, Лоркинг (Filiform corrosion products on iron immarsed in brine. Thompson P. F., Lorking K. F.), Corrosion, 1955, 11, № 7, 37—39 (англ.)

На образцах стали, погруженных в конц. р-р $CaCl_2$ и $MgCl_2$, содержащий 2,5% Na_2CrO_4, отмечен новый тип разрушения, характеризующийся нитевидными продуктами коррозии. Нитевидные образования являются вторичными продуктами коррозии, начинающими свой рост на поверхности металла из полусферич. бугорков. Этот рост может итти в р-ре даже на сравнительно далеком расстоянии от поверхности металла. Предполагается, что такая коррозия начинается на тех участках металла, куда доступ бихромата затруднен, напр. в трещинах или углублениях, имеющихся на металлич. поверхности. И. Л.

11685. **Коррозия железа, армированного в силикальците.** Ривлин И. Я., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, А., № 59, 14

Измерения водородного показателя в р-ре из силикальцитной массы до и после запаривания в автоклаве показали, что после запаривания pH силикальцитной массы снизился на 3 ед., что объясняется связыванием в процессе запаривания части извести в гидросиликат. Полученные величины водородного показателя относятся к области, где скорость коррозии Fe не зависит от водородного показателя среды и довольно значитель-

на при обычной т-ре. Изучение характера протекания во времени процессов водопоглощения и водоотдачи силикальцитными образцами показало, что силикальцит обладает способностью быстро поглощать и быстро отдавать воду. В первом случае вследствие быстрого проникания влаги к арматуре на последней появляется пленка воды, которая вызывает и коррозию; во втором случае при освобождении от воды пор через них к арматуре будет притекать кислород воздуха, что приведет к увеличению скорости деполяризации, которая и определит скорость всего коррозионного процесса. В результате испытаний установлена зависимость коррозии арматуры от способа изготовления изделий, условий их применения, первоначальной активности и уд. поверхности силикальцитной массы, толщины защитного слоя и от времени. П. В.

11686. Коррозия под действием сальниковой набивки вентилей. Р а с м у с с е н (Corrosion by valve packing. R a s m u s s e n L. M.), Corrosion, 1955, **11**, № 4, 25—30 (англ.)

Результаты лабор. исследований язвенной коррозии штоков вентилей, изготовленных из нержавеющей стали, под действием материала сальниковой набивки показали, что коррозия развивается преимущественно во время хранения вентилей, после гидравлич. их испытания или некоторого периода эксплуатации, когда происходит увлажнение сальниковой набивки. Установлено, что основной причиной коррозии является наличие водорастворимых агрессивных в-в ($CaCl_2$, $MgCl_2$) в асбестовой набивке. Предотвращение коррозии достигается промывкой материала набивки водой, осаждением содержащихся в асбесте хлоридов р-ром $AgNO_3$, насыщением набивочного материала щелочами, введением в набивку хроматов цинка или натрия, а также порошкообразных металлов (Zn, Al, Cd) и применением сухих смазочных материалов, обладающих миним. агрессивностью. Установлена эффективность водн. промывки сальниковой набивки и введения в нее замедлителей коррозии. А. М.

11687. Сталь и алюминиевые сплавы в контакте. Опасность электрохимического взаимодействия в связи с разностью потенциалов между ними. Э в а н с (Steel and aluminium alloys in proximity. Potential danger of electro — chemical relations. E v a n s U. R.), Engineering, 1954, **177**, № 4589, 34—35 (англ.)

В статье указано, что при контакте стали с Al необходимо учитывать не только затруднения, обусловленные различием механич. и физ. свойств этих материалов, но и затруднения, обусловленные разностью потенциалов между Al и сталью. На ряде примеров автор показывает возможную опасность такого контакта. И. Л.

11688. Обработка воды для предотвращения накипеобразования и коррозии. К о н л о н (Water conditioning for scale, and corrision control. C o n l o n R i c h a r d B.), Paint Ind. Mag., 1955, **70**, № 5, 34—39, 45, 46 (англ.)

Рассмотрены условия эксплуатации систем водяного охлаждения и паровых котлов, связанные с накипеобразованием и коррозией металла под действием воды. Даны описания основных способов умягчения воды (катионирование, содо-известкование, присадка замедлителей накипеобразования — полифосфатов, таннин- и лигнинсодержащие в-ва, крахмал и др.). Изложены способы предотвращения коррозии путем присадки замедлителей (хроматы, смесь хроматов и фосфатов, полифосфаты, силикаты, нитриты), обескислороживания воды термич. или хим. способами. Применительно к паровым котлам указаны способы удаления CO_2, введение в пароконденсатный тракт аминов с нейтрализующими или пленкообразующими свойствами. А. М.

11689. Стойкость алюминиевых сплавов в химически загрязненных атмосферах. Б и н г е р, У а г н е р, Б р а у н (Resistance of aluminum alloys to chemically contaminated atmospheres. B i n g e r W. W., W a g n e r R. H., B r o w n R. H.), Light Metal Age, 1953, **11**, № 9, 10, 18—22, 28 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 42459.

11690. Разрушение металлов серой и серусодержащим газом. К у б а ш е в с к и й, Г о л ь д б е к (Verzunderung von Metallen durch Schwefel und schwefelhaltige Gase. K u b a s c h e w s k i O., G o l d b e c k O. v o n), Metalloberfläche, 1954, **8**, № 3, A33— A36 (нем.)

Рассматриваются важнейшие особенности процессов взаимодействия металлов с S и сернистыми газами при высоких т-рах, а также механизм этих коррозионных явлений. Приведены некоторые практич. результаты о поведении и стойкости металлов и сплавов по отношению к действию S, H_2S и SO_2. А. Ш.

11691. Коррозия и защита от коррозии в разных отраслях промышленности. М ю л л е р (Korrosion und Korrosionsschutz in den verschiedenen Industrien. M ü l l e r W.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, **7**, № 8, 362—363 (нем.)

Характерные особенности процессов коррозии и методы борьбы с ней в различных отраслях пром-сти: горнозаводской, металлургической в котло- и турбостроении и др. П. Ф.

11692. Справочный материал о Ti. Части I и II. Х а т ч и н с о н (Titanium reference sheet. Part I, Part II. H u t c h i n s o n G. E.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 3, 34; № 4, 38 (англ.)

I. Описаны механич., физ. свойства, область применения и способы механич. обработки Ti.

II. Приведены данные о коррозионной стойкости Ti в различных средах. П. Щ.

11693. Коррозионные свойства титана в морских условиях. Б о м б е р г е р, К а м б у р е л и с, Х а т ч и н с о н (Corrosion properties of titanium in marine environments. B o m b e r g e r H. B., C a m b o u r e l i s P. J., H u t c h i n s o n G. E.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 9, 442—447 (англ.)

Промышленный чистый Ti, испытанный в морской индустриальной и сельской атмосферах в течение примерно пяти лет, а также в морской воде в течение 4,5 лет, не подвергался практически коррозии. Опыты по испытанию восприимчивости Ti к эрозии в морской воде, щелевой коррозии, контактной коррозии, язвенной коррозии, коррозии под напряжением и общему коррозионному разрушению показали, что этот металл практически не подвергается ни одному виду коррозионного разрушения. Ti, находившийся в контакте с медноникелевым сплавом, серебром и нержавеющими сталями, практически не оказывал влияния на коррозию этих материалов. Однако коррозия монельметалла, меди, малоуглеродистой стали и алюминиевых сплавов в контакте с Ti в некоторых случаях увеличивается более чем в два раза. И. Р.

11694. Проблема материалов в ядерных реакторах для энергетических целей. Х а у с н е р (Materials problems in nuclear power reactors. H a u s n e r H e n r y H.), Mater. and Methods, 1954, **40**, № 1, 84—86 (англ.)

Ядерный реактор с металлич. ураном работает при внутренней т-ре до 725° и охлаждается гелием, который циркулирует со скоростью $\sim 1{,}46 \cdot 10^6$ *кг/час* и имеет т-ру на выходе из реактора до 420°. При охлаждении тяжелой водой скорость теплоносителя достигает 7 *м/сек*, а т-ра 234°. В реакторе, охлаждаемом жидким Na, скорость теплоносителя составляет 10 *м/сек*, а т-ра 610°. В этих условиях к материалам предъявляются требования большой механич. прочности, коррозион-

ной стойкости, теплопроводности и стойкости против разрушающего действия излучения. Много трудностей возникает в связи с утечкой теплоносителя через неплотности коммуникации, что особенно опасно вследствие значительной радиоактивности теплоносителя. Лучшую стойкость против статической и динамической коррозии имеет чистое железо, нержавеющая сталь с 12—27% Cr и аустенитовая нержавеющая сталь с 18% Cr и 8% Ni или с 25% Cr и 20% Ni. Цирконий не корродирует в жидком Na при 610°, но мало устойчив при 815°. Вследствие разных растворимостей в-в в металлах при различных т-рах в реакторе имеет место перенос материала путем растворения его в зоне нагретого теплоносителя и осаждения в зоне охлажденного теплоносителя. Исследована возможность применения в реакторе керамических материалов с высокой т-рой плавления: окислов урана (т. пл. 2800°), карбида урана (2700°) и др. А. Р.

11695. Сильная язвенная коррозия нержавеющей стали типа 18—8 в горячих ваннах для крашения, содержащих хлориды. С п е л л е р (Severe pitting of stainless (18—8) steel in hot chloride dye-baths. S p e l l e r F r a n k N.), Corrosion, 1955, **11**, № 7, 31 (англ.)

Описан случай сильной язвенной коррозии в сварных швах и в порах литого оборудования для крашения из нержавеющей стали. Процесс коррозии происходит при 82° после добавления в ванну для крашения 2% NaCl. Коррозия была в значительной степени преодолена присадкой в ванну 0,05% $NaNO_3$ или Na_2CrO_4. Присадка замедлителя производится до добавления NaCl. Присадка бóльших кол-в замедлителей с целью полной ликвидации коррозии для большинства красителей не эффективна. И. Л.

11696. Коррозия металла в пищевой промышленности. С е л б и (Corrosion in the food industry. S e l b y J. W.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 3, 71—74 (англ.)

Обзор конструкционных металлов и сплавов, применяемых в оборудовании пищевой пром-сти, с учетом особых требований, предъявляемых к ним (отсутствие токсичности и вредного влияния на вкус и цвет пищевых продуктов). Е. К.

11697. Коррозия алюминиевого со стальной сердцевиной электрического провода, применяемого для воздушных линий, по данным эксплуатации. Ф о р р е с т, У о р д (Service experience of the effect of corrosion on steel-cored-aluminium overheadline conductors. F o r r e s t J. S., W a r d J. M.), Proc. Instn Electr. Engrs, 1954, **101**. part 2, № 81, 271—290 (англ.)

Указывается, что срок службы алюминиевого со стальной сердцевиной электрич. провода (АССП) в промышленных районах и на побережье Великобритании в среднем составляет 25—30 лет. Коррозия (К) в промышленном районе приводит к равномерному разрушению наружной и внутренней поверхностей Al-жил в виде глубоких язв. В районах, удаленных от моря, наружные жилы корродируют быстрее внутренних, а в приморских районах скорость К наружных и внутренних жил в большинстве случаев примерно одинаковая. АССП корродируют быстрее, чем листовой Al, это связано с тем, что жилы находятся в скрученном состоянии, а также с тем, что по ним течет ток. Смазка проводов соответствующими в-вами хорошо защищает их от К даже в наиболее тяжелых условиях эксплуатации. Для оптимальной защиты в промышленных районах, кроме внутренней пропитки провода смазкой, необходима также смазка тонким слоем наружной части провода. В приморских районах внешний тонкий слой не обязателен (если предпоследний слой смазки достаточно толстый). Покрытия на битумной и асфальтовой основе растрескиваются. И. Л.

11698. Влияние мелких частиц на коррозию поверхности экономайзеров и воздухоподогревателей под действием дымовых газов. Х о д с о н (Influence of fine particles on corrosion of economizer and air-preheater surfaces by flue gases. H o d s o n R e t e r), Trans. ASME, 1955, № 3, 279—286 (англ.)

Указывается, что частицы диаметром менее 10 μ, содержащиеся в дымовых газах, оказывают существенное влияние на коррозию хвостовых поверхностей нагрева паровых котлов. Эти частицы слипаются в «цепочки», не различимые под обычным микроскопом; они имеют весьма большую уд. поверхность, которая ускоряет любые р-ции и способна адсорбировать другие в-ва. Коррозия хвостовых поверхностей нагрева является результатом конденсации на них паров H_2SO_4, которые разъедают Fe с образованием сульфатов закисного и окисного Fe. $Fe_2(SO_4)_3$ катализирует окисление SO_2 в SO_3. SO_3, а также $Fe_2(SO_4)_3$, повышают точку росы дымовых газов. А. М.

11699. Коррозия морских котлов под действием дымовых газов. Г и т т е р м а н (Corrosion due to flue gas condensation in marine boilers. G i t t e r m a n H e n r y), Marine News, 1955, **41**, № 9, 30, 34, 40—41, 43 (англ.)

Рассмотрены условия образования и конденсации H_2SO_4 из дымовых газов на наружных поверхностях нагрева паровых котлов и методы предотвращения этой конденсации и связанной с ней коррозии (повышение т-ры питательной воды, защитные покрытия поверхности экономайзера и воздухоподогревателя, снижение содержания S в топливе, удаление из последнего соединений V, изменение избытка воздуха и влажности газов, добавление к жидкому топливу CaO, MgO, Al_2O_3 и других присадок, введение в топку летучей золы, переохлаждение газов и т. д.). Описано принципиальное устройство электрич. прибора для измерения точки росы дымовых газов. Указано, что с помощью этого же прибора можно определить скорость конденсации к-ты. А. М.

11700. Предотвращение накипеобразования и коррозии в системах водяного охлаждения двигателей внутреннего сгорания. С т р и т ф и л д (Prevention of scale and corrosion in the water cooling systems of internal combustion engines. S t r e a t f i e l d E. L.), Diesel Engine Users Assoc., 1955, June, 26 (англ.)

После рассмотрения теории накипеобразования и коррозии (К) металла в системах водяного охлаждения двигателей (Д) внутреннего сгорания, а также К автомобильных Д и поршневых авиамоторов, охлаждаемых смесью этиленгликоля с водой, автор указывает, что при прямоточной системе охлаждения обработка охлаждающей воды нецелесообразна по экономич. соображениям. При замкнутой системе охлаждения рекомендуется умягчение добавочной воды обработкой содой и известью или катионированием. В отдельных случаях при особенно высоких требованиях к качеству охлаждающей воды рекомендуется хим. обессоливание. Для предотвращения К металла в замкнутых системах охлаждения рекомендуется применение замедлителей К. Перечислены замедлители различных классов. Рассмотрено влияние на К механич. факторов, конструкции Д и т. д. Для антифризов (смеси этиленгликоля с водой) рекомендуется применение бензоата натрия в смеси с $NaNO_2$; последний — для чугунных деталей. В авиационных Д применяется добавление к антифризу фосфата триэтаноламина (для защиты Cu-деталей) в смеси с меркаптобензтиазолом натрия (для защиты стальных, Pb- и Al-деталей). Содержание в антифризе 3,34% первого и 0,28% второго из указанных

замедлителей предотвращает также окисление гликоля. Антифриз такого состава успешно применяется также в автомобильных Д. А. М.

11701. **Выносные теплообменники препятствуют химической и электрохимической коррозии.** Бак (External exchangers stem chemical and electrolytic corrosion. Buck Carl), Iron Age, 1954, **174**, № 27, 50—51 (англ.)

Описаны преимущества выносных теплообменников по сравнению с погружными, применяемыми для нагревания или охлаждения электролита в гальванич. цехах, а также травильного р-ра металлов. Применение соответствующих химически стойких материалов, а в особенности расположение теплообменников вне ванн, предотвращает их коррозию. В числе преимуществ данных аппаратов упомянуто увеличение полезной емкости ванн; улучшение технологич. процесса вследствие хорошей циркуляции жидкости (теплообменники снабжены насосами), равномерного ее нагревания или охлаждения; отсутствие разбавления травильного р-ра паром и т. д. Приведен перечень химически стойких материалов для изготовления циркуляционных насосов, коммуникации и труб поверхности нагрева для различных электролитов. Пластмасса на основе фурфурола с графитовым наполнителем рекомендуется для насосов, перекачивающих кислые р-ры, кроме окислительных к-т. Для хромовой к-ты и цианидов рекомендуется сталь, а для HNO_3 и фторидно-хроматных ванн хромоникелевое нержавеющее литье. Для теплообменников — трубы из непроницаемого графита. Для хромовой к-ты и цианидов указаны бесшовные стальные трубы, для HNO_3 из нержавеющей стали, а для фторидно-хроматных ванн трубы из Та. А. М.

11702. **Предотвращение коррозии охлаждаемых водой теплообменников.** Манро (Corrosion prevention in cooling water heat exchangers. Munro J. D.), Petrol. Engr., 1955, **27**, № 1, С-35, С-38, С-40, С-42, С-44, С-46 — С-50 (англ.)

Подробно изложены причины разрушения теплообменников, применяемых для охлаждения нефтепродуктов водой (особенно морской), которые часто носят коррозионно-эрозионный характер. Факторами, ускоряющими этот процесс, являются высокие скорости движения воды, недостаточные сечения для прохода воды, резкие изменения направления потока жидкости, захват ею воздуха и твердых частиц. Контакт разнородных металлов влечет за собой обесцинкование латуни, графитизацию чугуна, которая под действием воды усиливается при контакте его с латунными трубками и досками. На входных концах трубок и вблизи них имеет место ударная коррозия в виде язв с шероховатой поверхностью и четкими краями, вытянутых по направлению движения воды. Наблюдаются также образование трещин в напряженном металле (сезонное растрескивание латуни) и коррозионно-усталостные повреждения. Предотвратить коррозию возможно путем правильного конструирования теплообменников с учетом т-ры, давления, скоростей движения и агрессивности воды, а также обработки последней. Т-ру выходящей пресной воды допускают до 49°, а минерализованной— до 43°. Миним. скорость движения первой допускают 0,75, а последней 0,9 *м/сек.* Охлаждающую воду следует процеживать и хлорировать; в оборотных системах рекомендуется обработка воды хроматами и к-той для устранения накипеобразования. В качестве материала для трубок наиболее пригодны адмиралтейская латунь (с присадкой As), Al-бронза, Cu-Ni-сплавы типа 70/30 с 0,5% Fe. Для пресной воды пригодна также углеродистая сталь. Следует избегать значительной величины поверхности материалов, анодных или катодных по отношению к трубам. В большинстве случаев хорошие результаты дает протекторная защита (Mg, Zn или Fe) камер и досок. Материал, особенно для изготовления труб и досок, должен быть однородным и чистым и не иметь остаточных напряжений. В ходе эксплуатации теплообменников необходимо наблюдать за чистотой труб, нормальным протоком воды и обеспечивать прочие условия для предотвращения коррозии. Рассмотрены также и другие методы защиты (катодная поляризация, защитные покрытия, вставки для концов труб и т. д.). А. М.

11703. **Кислородная коррозия котельного металла.** Грабовский (Corrosion of steel in boilers — attack by dissolved oxygen. Grabowski H. A.), Trans. ASME, 1955, **77**, № 4, 433—448 (англ.)

Рассматривались причины возникновения на ряде котлов среднего и высокого давления сильной язвенной коррозии (К) экранных труб после 5—6-летнего периода эксплуатации котлов. К указанного типа наблюдались в местах сварки, на прямых участках труб, вдали от сварных швов и на участках трубы, подвергавшихся холодной деформации, напр. на изгибах. В качестве возможных причин К рассмотрены: чрезмерно высокие теплонапряжения; плохая деаэрация питательной воды (ПВ) и дополнительный ввод O_2 в котлы во время работы их с низкими нагрузками, при простоях и во время растопок котлов; неудовлетворительный хим. контроль качества ПВ и котловой воды и отсутствие хим. обескислороживания воды. Предотвращения К достигалось путем улучшения деаэрации, введения хим. обескислороживания ПВ, устранения причин попадания в котлы продуктов К питательного тракта и улучшения контроля качества котловой воды. Опыт эксплуатации показывает, что участки напряженного металла — в области сварки и холодной деформации поверхности — обладают повышенной склонностью к К при неблагоприятных условиях эксплуатации котла или его водн. режима. Наиболее сильные повреждения труб наблюдались при периодич. повышениях конц-ии O_2 в питательной воде свыше 0,05 *мг/л*. Полагают, что O_2 вызывает образование начальных очагов К (язвинок), ускоряющих развитие коррозионного процесса. Рекомендуется применение хим. в-в — поглотителей O_2. Положения, выдвинутые автором, вызвали много возражений. Указывалось, что многие случаи К вызваны действием «связанного» O_2 воды, а не растворенного в ней, что в случаях, описанных автором, К экономайзеров, в первую очередь страдающих от действия O_2, обычно не имела места; что условия деаэрации воды внутри котла, особенно при промывке пара ПВ, препятствуют действию растворенного O_2. Роль O_2 сводится также к увеличению наноса в котлы продуктов К питательного тракта в связи с глубоким упариванием котловой воды под слоем отложений, перегревом металла и т. д. А. М.

11704. **Коррозия хвостовых поверхностей нагрева в котельных установках. I.** Дарлинг (Low temperature corrosion in boiler plants — I. Darling C. S.), Steam Engr, 1955, 24, № 285, 315—316 (англ.)

Рассмотрены вопросы наружной коррозии металла хвостовых поверхностей нагрева паровых котлов под действием H_2SO_4, конденсирующейся из дымовых газов при т-ре металла ниже точки росы газов. А. М.

11705. **Условия эксплуатации и предотвращения повреждений конденсаторных трубок из меди и медных сплавов.** Нотинг (Betriebsbedingungen und Schadensvermeidung bei Kondensatorrohren aus Kupfer und Kupferlegierungen. Nothing F. W.), Metall, 1954, 8, № 21/22, 858—863 (нем.)

Рассмотрено влияние различных факторов на коррозию конденсаторных трубок и указаны способы ее устранения. Приведен состав металлов, наиболее часто применяемых для изготовления конденсаторных трубок (латуни, Cu-Ni-сплавы, Al- и Sn-бронзы, Cu и др.)

Описано влияние состава охлаждающей воды, охлаждаемого или конденсируемого в-ва, т-ры, скорости движения воды, наличия напряжений, электрохим. факторов и способы очистки трубок. Рассмотрен механизм развития коррозионных повреждений. В качестве защитных мероприятий рекомендуются коррозионностойкие металлы и сплавы и изменение условий эксплуатации (обработка охлаждающей воды, предотвращение чрезмерных скоростей движения и турбулизации воды и т. д.). Для стационарных установок рекомендуются латуни, содержащие 71 и 76% Cu с присадкой Sn или Al; особенно подчеркиваются преимущества Cu-Ni-сплавов (30% Ni), содержащих Fe. А. М.

11706. Требования, предъявляемые к водоподготовке с целью предотвращения коррозии на электростанциях высокого давления. Акользин П. А. В сб.: Вопр. проектирования и эксплуатации водоподготовительных установок на тепловых электростанциях. М.—Л., Госэнергоиздат, 1955, 36—45

Рассмотрены основные причины коррозии металла питательного тракта электростанций и роль в этом процессе кислорода и свободной CO_2, содержащихся в питательной воде, а также т-ры. Подчеркивается роль уноса питательной водой продуктов коррозии. Основными источниками наноса окислов Fe в котлы являются трубопроводы хим. воды очищ. и конденсата. Описано явление так называемой «ракушечной» коррозии котельных труб; при объяснении механизма этого процесса автор придает большое значение роли слоя окислов Fe, как «твердого деполяризатора» коррозионных элементов. Рассмотрен процесс межкристаллитной коррозии котельного металла и приведены результаты опытов, доказавших торможение этого процесса сульфитцеллюлозными щелоками, литейным концентратом, $NaNO_3$, а также Na_2SO_4 (при соотношении Na_2SO_4: NaOH $\geqslant 5$). На основании вышеизложенного сформулированы основные требования к водоподготовке электростанций высокого давления (содержание кислорода в питательной воде $\leqslant 0,02$ *мг/л*, отсутствие свободной CO_2 — pH $\geqslant 7,0$, содержание Fe$\leqslant 0,1$ *мг/л* и Cu$\leqslant 0,03$ *мг/л*, щел. число котловой воды от 10 до 50 *мг/л*). Для осуществления этих требований рекомендуется тщательная термич. деаэрация питательной воды, подщелачивание ее NaOH или NH_3, правильная компоновка оборудования питательного тракта, защита от стояночной коррозии, режим чистофосфатной щелочности котловой воды и т. д. А. М.

11707. Коррозия в нефтяной промышленности. Часть 1. Гарнер, Хейл (Corrosion in the petroleum industry. Part 1. Garner F. H., Hale A. R.), Corros. Technol., 1955, 2, № 5, 143—146 (англ.)

Электрохимической и хим. коррозии подвержена аппаратура перегонки нефти и крекинга. Причиной электрохим. коррозии является вода, всегда содержащаяся в сырой нефти, и соли, находящиеся в воде. Добавкой NaOH, Na_2CO_3 и NH_4OH скорость коррозии уменьшается. Разложение сернистых соединений и образование H_2S является второй основной причиной коррозии нефтяного оборудования. Рассматриваются применяющиеся методы борьбы с коррозией трубчатых теплообменников дистилляционных установок, конденсаторов, ректификационных колонн и другой аппаратуры. И. Л.

11708. Исследование коррозии сульфатных варочных котлов. Рус, Стокман (Investigations on corrosion in sulphate digesters. Ruus Lennart, Stockman Lennart), Tappi, 1955, 38, № 3, A156—A161 (англ.)

Приводятся результаты исследования влияния на коррозионную стойкость (КС) варочных котлов сульфатцеллюлозного произ-ва состава сульфатного щелока и влияния добавок к нему замедлителей коррозии, а также зависимость КС от состава углеродистой стали (материал котла) и сварочного электрода. В. Л.

11709. Коррозия цилиндрической части плакированных варочных котлов. Шолд (Dome corrosion in lined digesters. Shold K. M.), Tappi, 1955, 38, № 3, A134 (англ.)

Приводятся результаты поведения в отношении коррозионной стойкости 9 котлов, установленных на одном из з-дов целлюлозной пром-сти, плакированных нержавеющей сталью типа № 347 и инконелем. Рассматриваются причины коррозии варочных котлов и методы борьбы с ней в целлюлозной пром-сти. Н. О.

11710. Коррозия оборудования в сульфатцеллюлозном производстве. Кристиансен, Латроп (Field investigation of corrosion in alkaline pulping equipment. Christiansen C. B., Lathrop J. B.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, 55, № 12, 113—119 (англ.)

Обследование явлений коррозии (К) 91 варочного котла на 16 з-дах сульфатцеллюлозного произ-ва позволило выявить основные факторы, влияющие на этот процесс, и сделать практич. рекомендации по борьбе с К этого оборудования. Установлено, что коррозионная активность щелоков зависит от их состава. Выведено эмпирич. у-ние зависимости скорости К от содержания в р-ре щелоков NaOH, Na_2S и $Na_2S_2O_3$. Показано, что сталь повышенной прочности марки А-212 обладает меньшей коррозионной стойкостью, чем углеродистая сталь, и что с увеличением Si и с уменьшением O в сварных швах скорость К увеличивается. При лабор. испытании образцов стали не обнаружено никакого влияния структуры стали на скорость ее К. Мероприятия по защите оборудования от К заключаются в следующем: сварка внутренней поверхности котла должна производиться только вручную; следует избегать контакта деталей из нержавеющей стали с углеродистой сталью; не следует применять литой арматуры; внутренняя часть котла должна быть очищена от окалины; следует избегать омывания стенок котла жидкостью, которая содержит значительные кол-ва воздуха; конструкция котла должна обеспечить такое распределение древесной массы, чтобы она не застревала на арматуре; при загрузке древесины следует максимально удалять воздух из котла подачей пара через отверстия в нижней его части. И. Л.

11711. Предотвращение коррозии наружной поверхности консервных банок. Билл, Кассади (Prevent corrosion of exterior of cans. Beall A. R., Cassady E. V.), Canad. Food Inds, 1955, 26, № 6, 19. 21 (англ.)

Изложены результаты длительных испытаний коррозионной стойкости наружной поверхности консервных банок в различных климатич. условиях (Форт Ли, Калифорния, Аляска, Панама). Поверхность металла была покрыта Sn (гальванич. и горячим. лужением), а также различными дополнительными органич. покрытиями. Проверялась степень падения вакуума, ржавление поверхности металла, наличие сквозных отверстий, состояние покрытий. Авторы приходят к выводам, что толщина слоя Sn мало влияет на скорость коррозии, что позволяет применять гальванич. лужение. В особо тяжелых условиях хранения консервных банок (тропич. климат) рекомендуются дополнительные органич. покрытия. А. М.

11712. Применение цветных металлов для коммунального водоснабжения. Кемпбелл (The use of non-ferrous metals in domestic water supply. Campbell Hector S.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 692—698 (англ.)

Рассматривается применимость Pb, Cu, Zn и Al для изготовления труб, арматуры баков и т. п. в коммунальном водоснабжении с точки зрения механич.

свойств этих металлов и их коррозионной стойкости, а также стоимости и легкости монтажа. Вопросы коррозии упомянутых металлов связываются со свойствами транспортируемой воды (общая щелочность, pH, содержание Ca-солей и т. д.). А. М.

11713. **Коррозия насосов и трубопроводов.** — (Pijpleidingen, pompen en corrosie problemen.—), Oliën, vetten en zeep, 1954, **38**, № 16, 225—229 (голл.)

11714. **Коррозия стального моста. Флиткрофт** (Corrosion of a steel bridge. Flitcroft J. N.). Municip. Engng, 1954, **131**, № 3351, 323—325, 327 (англ.)

11715. **Защита танкеров от коррозии. Леббинк** (Bescherming van tankers tegen corrosie. Lebbink H. O.), Schip en Werf, 1955, **22**, № 10, 228—231 (голл.)

11716. **Защита от коррозии полов предприятий молочной промышленности. Бантинг** (Corrosiebestendige vloerconstructies, een belangrijk probleem in de zuivelindustrie. Banting J. D.), Zuivel, 1955, **61**, № 22, 495—498 (голл.)

11717. **Очистка металлических деталей с помощью ультразвука.** — (Ultraschall-reinigung. —), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, № 7, 334—336 (нем.)

11718. **Металлизация в вакууме—новый дешевый способ отделки металлических изделий. Сейтер** (Vacuum metallizing. New low-cost method of finishing metal products. Seiter J. Gordon), Mach. and Tool Blue Book, 1954, **49**, № 12, 157—168, 170, 172 (англ.)

Указывается, что металлизация в вакууме (МВ) позволяет получить без полирования блестящие покрытия (П). По сравнению с гальванич. П стоимость МВ примерно в три раза меньше. Откачка воздуха обычно производится в цилиндрич. камерах диам. 1220 *мм*, длиной 1525 *мм* до остаточного давления в 0,5 μ и длится ~7 мин. Нагревание и испарение наносимого на изделия Al осуществляют при помощи сопротивления. Для получения равномерного П изделия приводят во вращение или же устанавливают в камере ряд W-нитей, накаливаемых током. Расплавленный Al смачивает нити и испаряется с их поверхности. Толщина П составляет ≈ 0,1 μ. При нанесении Cu-, Au- или Ag-покрытия эти металлы помещают в лодочку из листового Mo. По сравнению с П двухслойным Cu-Cr-покрытия, полученные путем МВ литья под давлением с последующим нанесением лака, обладают большей коррозионно-и износостойкостью. МВ применяют для придания декоративного вида металлич. изделиям, нанесения Se на никелированные Al диски выпрямителя, покрытия непроводников и др. Е. З.

11719. **Вакуумная металлизация. Сандерсон** (Metallizing by vacuum. Sanderson L.), Indian and Eastern Engr, 1955, **116**, № 2, 217—219 (англ.)

Описан вакуумный способ (ВС) металлизации Al и другими металлами, обладающий рядом преимуществ перед обычными методами металлизации. Перед вакуумной металлизацией поверхность детали должна быть соответствующим образом подготовлена. Нагревание током W-спиралей, «смоченных» металлич. Al, до ~ 980° в вакуумной камере при давл. 0.5 μ рт. ст. вызывает испарение Al и осаждение его на поверхности детали. Процесс длится 5—10 сек. В случае ВС другими металлами, не смачивающими W, для испарения металла применяют накаливаемые током лодочки из W или Mo. Металлизированную поверхность часто лакируют или анодируют. Лакированную поверхность можно окрасить в любой цвет. При ВС обычно получают покрытие толщиной не более 0,0001 *мм*. Для получения более толстых покрытий применяют Cd, Zn и Se, из которых за ~ 10 мин. можно получить покрытие толщиной 0,025—0,075 *мм*. ВС применяют в произ-ве зеркал, линз, прожекторов, спец. ламп, экранов телевизоров в электронике и т. д. В. Ш.

11720. **Состав и свойства покрытий, полученные путем горячей оцинковки** (Složení a vlastnosti povlaků získaných žárovym zinkovánim. J. K.), Hutník (Praha), 1955, 5, № 2, 61 (чеш.)

Рассмотрены процессы, происходящие при погружении Fe в расплавленный Zn, а также методы определения толщины Zn-слоя. З. Б.

11721. **Непрерывный процесс горячего лужения металлических лент. Хьюз** (Continuous-strip galvanizing in argentina. Hughes C. R. W.), Sheet Metal Inds, 1954, **31**, № 325, 359—362, 363—366 (англ.)

11722. **Стали, плакированные никелем или монелем, как материалы для химической промышленности. Брадбери** (Aciers plaqués de nickel ou de monel dans le matériel pour industries chimiques. Bradbury E. J.), Usine belge, 1954, **31**, № 1393, 8—12, 14—15 (франц.)

Указывается, что применение Ni и монель-металла для плакирования углеродистой стали обусловлено их сходными физ.-мех. свойствами. Оба металла и углеродистая сталь, обычная и плакированная, имеют близкие коэфф. линейного расширения и пределы прочности при растяжении. Ni и монель коррозионностойки в восстановительных средах и неустойчивы в окислительных. При высоких т-рах они не устойчивы к действию S, окислительно-восстановительных сред, расплавленных металлов. Устойчивы в обычных сухих газах, галоидах и их к-тах, в дистилл., природной и морской воде, в нейтр. щел. и кислых солях, не являющихся окислителями, в минер. к-тах, кроме H_3PO_4, и щелочах. При высокой т-ре и конц-ии щелочей опасна хрупкость. Сочетание высокой коррозионной стойкости с легкостью механич. обработки (на холоду, при нагревании) и сварки делает сталь, плакированную никелем или монелем, широко применимой в хим. пром-сти. Т. Ш.

11723. **Борьба с коррозией при помощи наварки нержавеющей стали. Хоппер** (Stainless overlays combat corrosion. Hopper Edward W.), Steel, 1955, **136**, № 8, 74—77 (англ.)

Указывается, что стойкость против коррозии варочных котлов, изготовленных из углеродистой стали, в сульфатцеллюлозном произ-ве, в условиях воздействия р-ров NaOH, содержащих Na_2S, Na_2CO_3 и Na_2SO_4 при 170°, объясняется образованием на металле защитной пленки. Однако на участках, где имеются благоприятные условия для эрозии, наблюдается утоньшение стенок котлов и срок их службы сокращается иногда до 2 лет. Наварка нержавеющей стали типа 310 на утоньшенные участки дала хорошие результаты. Механич. свойства основного материала не изменились. Разрушения нержавеющей стали, а также соседних участков углеродистой стали не наблюдается. Применение нержавеющей стали типа 308 дало отрицательные результаты. Приводятся подробности технологии наварки. И. Л.

11724. **Плакировка стали и бетона коррозионностойким слоем. Фойгт** (Korrosionsfeste Auskleidungen von Stahl und Beton mit Dünnblechen. Voigt P.), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 7, 337—343 (нем.; резюме англ., франц.)

Обзор патентов по вопросу обкладки стальных и бетонных емкостей высоколегированной нержавеющей сталью. Предлагается новый более экономичный способ плакировки тонколистовой (от 0,4 до 1 *мм*) нержавеющей Cr-Ni-Mo-сталью, крепление которой к основному металлу осуществляется точечной сваркой. Для

предотвращения диффузии Fe и C из металла основания в обкладку к поверхности первой привариваются точечной сваркой с большим шагом полосы из стали толщиною 0,6 *мм*, к которым привариваются облицовочные листы размером 1000×3000 *мм*. Соединение листов между собой осуществляется аргонодуговой сваркой. Для футеровки бетонных емкостей листы крепятся промежуточными подкладками, приваренными к спец. профилированным балкам, залитым в бетон заподлицо. Практика показала, что при надлежащем режиме сварки получаемые швы весьма плотны, прочны и не показывают склонности к межкристаллитной или транскристаллитной коррозии. Я. М.

11725. **Эрозия бетона водой с низким pH. Холстед** (Erosion of concrete by water of low pH. Halstead P. E.), Constr. Rev., 1955, **27**, № 9, 21—25 (англ.)

Изучение действия мягкой болотной воды на различные бетоны (Б), изготовленные на следующих цементах (Ц): обычном портландцементе, быстро твердеющем, низко термичном, сульфатостойком, шлакопортландцементе, а также на высокосульфатированном и глиноземистом Ц, показало, что образцы из портландцементного Б высокой прочности или Б на глиноземистом Ц потеряли после 4 лет ~ 1/3 прочности. Образцы из Б других марок в зависимости от марки или сорта Ц потеряли за этот срок около половины своей прочности, а Б, покрытые битумом, сохранили свою прочность до тех пор, пока покрытие оставалось не поврежденным. П. В.

11726. **Производство Triex-цемента. Коррозионностойкий бетон в Англии.**— (The Trief cement process. Corrosion-resisting concrete in U. K.—), Corros. Technol., 1955, **2**, № 6, 199 (англ.)

Описан способ получения спец. цемента, который при смешивании в определенной пропорции с песком, портландцементом, наполнителем и т. д. дает прочный коррозионностойкий бетон, который затвердевает при активации его щелочью (обычно применяют известь). Указанный бетон хорошо противостоит попеременному замерзанию и оттаиванию и благодаря отсутствию свободной или слабосвязанной извести он стоек в агрессивных водах. Прочность его сравнима с бетоном, изготовленным из лучших цементов. В. Л.

11727. **Новая кислотоупорная набивка КНП-4. Ганшин А. С.**, Хим. пром-сть, 1954 № 8, 494—495

Описана новая кислотоупорная набивка КНП-4, изготовленная Егорьевским з-дом «АТИ» на основе хризотилового асбеста. Кислотостойкость набивки КНП-4 достигается пропиткой ее в начале массой «Э-23», составленной в основном из синтетич. смолы, каучука, смягчителей и графита, разб. р-рителем, затем «Э-4» (составлена из нефтепродуктов, обладающих кислотостойкими смазочными свойствами). Набивка КНП-4 может быть рекомендована для уплотнения сальников насосов, арматуры, хим. аппаратов, соприкасающихся с к-тами при различных т-рах и давлениях. И. Б.

11728. **Антегмит марки АТМ-1 как заменитель свинца. Прозоров А. П., Нусинов Я. Е., Шмелев И. К**, Хим. пром-сть, 1955, № 2, 39—44

Результаты производственных испытаний холодильников из антегмита (А), промывных и увлажнительных башен контактного произ-ва H_2SO_4 показали целесообразность замены Pb-труб на трубы из А марки АТМ-1 при изготовлении холодильников оросительных и двойного охлаждения, причем обеспечивается хорошая коррозионная стойкость, постоянство коэфф. теплопередачи и устойчивость к изменениям т-ры. Приведено описание различных опытных конструкций холодильников с трубами из А. Я. Л.

11729. **Основные критерии для оценки некоторых конструкционных пластмасс. Симор** (Basic criteria for evaluating some plastic materials of construction. Seymour Raymond E.), Corrosion, 1954, **10**, № 1, 37—47 (англ.)

Обзор пластич. масс с точки зрения их коррозионной стойкости. С. Ш.

11730. **Защита от коррозии окрашиванием. Андерсен** (Korrosionsbeskyttelse ved maling. Andersen Sv.), Ingr- og bygningsvaesen, 1954, **49**, № 15, 195—199 (дат.)

11731. **Защита от коррозии путем окрашивания. Карльстрём** (Rostskyddsmålning. Karlström Frans), Svensk bergs-och brukstidn., 1954, **33**, № 9, 1, 2, 4 (швед.)

11732. **Цинковая пыль как средство защиты от коррозии. Кремер** (Zinkstaub als Korrosionsschutz. Kraemer), Metall, 1955, **9**, № 15/16, 673—674 (нем.)

Описаны некоторые области применения красок содержащих Zn-пыль, для защиты поверхности от коррозии в тех случаях, когда гальванич. покрытие или метод горячего цинкования неприменимы, а также для улучшения и восстановления Zn-покрытий. Перечислены преимущества этих красок и отмечена возможность применения их: при содержании Zn до 99%, для катодной защиты стали в морской воде, а также в качестве связующих. Я. Л.

11733. **Проблемы коррозии при окраске и отделке текстильных товаров. Холл** (Corrosion problems in dyeing and finishing works. Hall A. J.), Fibres, 1955, **16**, № 6, 193—198 (англ.)

Указывается, что основными мероприятиями по борьбе с коррозией в процессах окраски и отделки текстильных товаров являются хорошая вентиляция с подачей горячего воздуха, снабжение машин защитными кожухами, соединенными с вентиляционной системой, и выбор соответствующего конструкционного материала. В. Л.

11734. **Окрашивание цветных металлов. Андерс** (Färbung von Nichteisenmetallen. Anders Heinz), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1954, **45**, № 9, 437—441 (нем.)

Для получения матовой поверхности сплавы Ni-Cu подвергают травлению в 20%-ном р-ре H_2SO_4 или в холодном разб. р-ре содержащем (в ч.): H_2SO_4 1, HNO_3 1 и H_2O 5. Монель-металл обрабатывают в 10%-ном р-ре H_2SO_4 или в 50%-ном р-ре HCl (к-та) с добавкой 2%-ного Na_2CrO_4 или $Fe(NO_3)_3$ при 60—80°. Zn обрабатывается в ванне, содержащей 2—20%-ный холодный р-р H_2SO_4 с добавкой HNO_3(36° Bé). Продолжительность травления 1—2 сек. Обработка W и Mo производится в расплавленном $NaNO_2$ с последующим погружением деталей в холодную воду. Для получения зеленой патины (П) на Cu-сплавах применяют р-р, содержащий (в *г*): $Cu(NO_3)_2$ 10, $CaCl_2$ 2, $ZnCl_2$ 2, NaCl 5, NH_4Cl 5 и 250 *мл* H_2O. При гальванич. П используют электролит, состоящий из 10 ч. хлористой Pt, растворенных в 1 *л* H_2O и 450 ч. соды или 600 ч. фосфата Na. Окрашивание сплавов Zn-Al, содержащих 95—97% Zn, осуществляют в смеси, состоящей из 10%-ного р-ра $CuSO_4$ и 1/120%-ного р-ра пикриновой к-ты, взятых в равном соотношении. Е. З.

11735. **Защита стальных сооружений от коррозии. Кренклер** (Rostschutz von Stahlbauwerken. Krenkler Karl), Werkstoffe und Korrosion, 1954, **5**, № 11, 441—451 (нем.; резюме англ., франц.)

Рассматриваются условия коррозии стальных сооружений в морской и промышленной атмосфере и методы защиты их от разрушения. Повышенной коррозионной стойкостью обладают медистые стали, содержащие 0,2% Cu. Защита стальных конструкций окрашиванием

проводится по определенному подслою после соответствующей подготовки поверхности. Удаление ржавчины обработкой стальных конструкций к-тами либо фосфатами не рекомендуется. Указывается, что хорошо себя зарекомендовал грунт «Wash Primer», защитные свойства которого основаны на взаимодействии фосфатов Fe с пленкообразующими в-вами, в результате чего образуются металлоорганич. соединения, обладающие высокой хим. стойкостью. Для сооружений, подвергающихся действию воды, используется металлизация цинком с окраской битумными и хлор-каучуковыми р-рами. Дается также краткая характеристика составов и свойств связующих для различных типов защитных красок и приводится диаграмма сравнительной стойкости основных связующих против воздействий погоды, влаги и паров хим. соединений. Даются рекомендации по применению защитных красок в различных условиях. Для защиты железных конструкций от атмосферной коррозии пригодны обычные масляные краски, от слабого хим. воздействия во влажной атмосфере — комбинация покрытий масло-алкидные смолы, либо масло-хлор-каучук; при высоких конц-иях хим. паров — комбинация хлор-каучук-алкидные смолы. Если не требуются светлые тона то применяют недорогой пековый р-р с наполнителем или пековую эмульсию. Против длительного воздействия влаги и хим. воздействия небольших конц-ий к-т и щелочей применяют пековые и битуминозные р-ры. При необходимости получения светлых тонов и для защиты от хим. воздействия к-т и солей высоких конц-ий (до 20%) применяют безмасляную хлор-каучуковую краску. Н. О.

11736. Борьба с коррозией. Делоне (La lutte contre la corrosion. Delaunay P.-M.) Chimie et industrie, 1954, **72**, № 6, 57—61 (франц.)

Общие положения борьбы с коррозией. Указывается, что наиболее распространенный способ предохранения от коррозии—защитные покрытия. Силиконы в комбинации с порошковыми Al и Zn весьма стойки при очень высоких т-рах. Фенольные смолы, а также смеси алкидных смол с китайским маслом (1 : 4), дают хорошие показатели в подземных условиях. Для окраски корпусов судов применяют смолы на основе синтетич. каучука. Добавка Cu и Hg позволяет предохранять корпус от обрастания. В щел. средах (pH 10) стойкостью обладают покрытия на основе фурфурилового спирта и фенолов, пластифицированных кетонами и эфирами. Очень стойкие и пластичные покрытия дают смолы, полученные при взаимодействии дифенила с эпихлоргидрином глицерина. Для защиты канализационных трубопроводов применяются битумные покрытия, чаще всего смесь кислотоупорного гудрона и асфальта (9 : 1). Отмечается также, что катодная защита полностью разрешила проблему борьбы с коррозией подземных трубопроводов. Е. К.

11737. Применение органических замедлителей для борьбы с коррозией дистилляционных установок на нефтеперегонных заводах. Пурди (Use of organic inhibitors in refinery distillation process equipment. Purdy G. E.), Corrosion, 1955, **11**, № 1, 64—67 (англ.)

Рассматривается действие замедлителей коррозии (ЗК) «контол», являющихся нелетучими высокомолекулярными полиаминовыми соединениями. Эти ЗК, как правило, не реагируют со средами, применяющимися для отмывки или другой обработки углеводородов. Поскольку имеются как гидрофильные, так и гидрофобные группы, они распределяются и в водн. и в масляной фазах, и защита от коррозии осуществляется в обеих фазах. За последние 3—4 г. органич. ЗК такого типа нашли широкое применение для защиты от коррозии дистилляционных установок на нефтеперегонных з-дах, причем высокая эффективность достигается прибавлением к жидкости всего лишь тысячных долей процента ЗК. Эффективность ЗК находится в сильной зависимости от pH р-ра; при низких pH защитная способность падает. ЗК «контол» оказались также эффективными в предотвращении образования водородных пузырей в аппаратуре каталитич. крекинга, коррозии этаноламиновых очистительных установок в адсорберах и другой аппаратуры. И. Л.

11738. Замедлители коррозии в процессах коррозии и осаждения металлов. Эльце (Inhibitoren bei Korrosion und Metallabscheidung. Elze Johannes), Gesündh.-Ingr, 1955, **76**, № 13/14, 193—198 (нем.)

Рассмотрен механизм влияния замедлителей коррозии (ЗК) на процессы коррозии и электролитич. осаждения металлов в различных условиях. Приведена классификация и дано описание различных типов ЗК. Показано влияние ЗК при осаждении металлов на получение плотных, беспористых, мелкозернистых, глянцевых осадков. Перечислены ЗК, обеспечивающие получение блестящих NV-покрытий. Я. Л.

11739. Очистка артезианских скважин с помощью гексаметафосфата. Ньюман, Браун (Water well cleaning with glassy phosphates. Newman George, Brown Arthur F.), Plant Engng, 1954, **8**, № 8, 78—80 (англ.)

Описывается положительный опыт применения р-ров гексаметафосфата и гипохлорита кальция для очистки артезианских скважин от отложений. Н. С.

11740. Защита от коррозии, вызываемой холодильными растворами. Райделл (La corrosion dans les circuits frigorifiques peut être contrôlée. Rydell R. G.), Rev. gén. froid, 1954, **31**, № 9, 917—924 (франц.)

Изучение эффективности различных замедлителей коррозии для предохранения от разрушения холодильных установок в пищевой пром-сти в условиях воздействия р-ра NaCl показало, что наилучшие результаты дала смесь полифосфатов и силикатов. Хорошее действие, но менее эффективное оказали ортофосфаты и борсодержащие в-ва. Найдено также, что полифосфаты в малой конц-ии являются хорошим средством для устранения накипи, а в большой конц-ии—для борьбы с коррозией. Хлорпроизводные фенола можно применять для очистки воды от микроорганизмов. Е. К.

11741. Предотвращение коррозии трубопроводов при закачке воды в нефтяные пласты. Апельцин И. Э., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 2, 3—7

Рассматриваются методы водоподготовки при эксплуатации нефтяных месторождений путем заводнения с целью предупреждения загрязнения воды, подаваемой по стальным трубам, продуктами коррозии. При добавлении к воде 3—5 *мг/л* $(NaPO_3)_6$ (I) образуются соединения типа Me $[Me_2(PO_3)_6]$ (II), где Me — 2-валентный катион, Ca^{2+}, Mg^{2+} или Fe^{2+}. Малорастворимые соединения типа **II** сорбируются продуктами коррозии отложившихся на катодных участках микроэлементов, уплотняют их и тем самым замедляют процесс коррозии труб. При необходимости быстрого прекращения коррозии труб (в течение 2—3 суток) рекомендуется применять **I** в кол-ве 150—200 *мг/л*. Для дальнейшего поддержания пленки достаточно снизить дозу от 1 до 3—5 *мг/л*. Второй способ предотвращения коррозии труб — обработка воды щелочью с целью создания защитной пленки $CaCO_3$ на стенках труб. Для этой цели применяется CaO, NaOH или Na_2CO_3. Приведены графики, служащие для определения дозы щелочи в зависимости от т-ры воды, конц-ии Ca^{2+} и общего солесодержания воды. Указывается, что стабилизация воды предотвращает также зарастание труб. Я. М.

11742. **Изучение влияния добавки «Премиум» на основе лабораторных коррозионных испытаний с горячими автомобильными машинными маслами. Буковецкий** (Ueber die Beurteilung der Wirksamkeit von «Premium» — Additives auf Grund von Laboratorium-Korrosionsversuchen mit heissen Automobil-Motorölen. Bukowiecki A.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, **20**, № 8, 255—263 (нем.)

Указывается, что безоловянистые Pb-бронзы (с 20—30% Pb) и Cd-сплавы (с ~ 2% Ni), применяемые для заливки подшипников коленчатых валов и шатунов автомобильных моторов, подвергаются значительной коррозии от воздействия горячих машинных масел. Под действием кислорода воздуха, хорошо растворимого в горячих маслах, образуются перекиси и органич. к-ты, которые совместно с кислородом образуют окислы металлов. Последние, взаимодействуя с органич. к-тами, дают соли, легко растворимые в горячих маслах. Коррозия Pb-бронзы выражается в избирательном разрушении зерен Pb. У сплава Cd коррозия имеет равномерный характер. Для снижения агрессивности масла применяется замедлитель коррозии «Премиум» (ЗК), который, с одной стороны, задерживает процесс окисления масла, а с другой — способствует образованию защитной пленки на поверхности металла. При работе моторов в более тяжелых условиях наряду с ЗК в масло добавляются диспергирующие в-ва, предотвращающие осаждение шлама, образующегося в масле. Лабор. опыты, проведенные с целью выявления эффективности применения масел в ЗК, а также зависимости коррозии от вязкости, природы и чистоты самого масла, показали, что наибольшую коррозию при испытаниях в масле без добавок показывает Pb; Fe и Cu при этом почти не корродируют. В масле с ЗК коррозия Pb уменьшается более, чем в 8 раз. В этом же случае Cu показывает наиболее высокие потери веса, что обусловливается ее взаимодействием с серусодержащими добавками ЗК, с образованием сульфидов. Перечислены другие способы борьбы с коррозией подшипников, как-то: предварительный нагрев масла, очистка масла от примесей и т. д. Я. М.

11743. **Предохранение деталей от коррозии, вызываемой прикосновением рук. Демиховская Д. Э.**, Технол. трансп. машиностроения, 1955, № 3, 64

Ввиду недостаточной эффективности ряда способов предохранения металла от коррозии, вызываемой потом рук (особенно на сборочно-монтажных и контрольных операциях и в случаях биметаллич. деталей), предложен проверенный на практике состав эмульгирующей смазки для рук, полностью защищающей детали от коррозии. Состав смазки (в %): 2.8 окиси цинка, 5,6 ланолина, 6,6 стеарина, 40,6 растительного масла и 44,4 дистилл. воды. При смешивании этой смазки с водой в соотношении 1 : 1 образуется эмульсия, не расслаивающаяся в течение 24 час. Смазка дает хорошие результаты, не оказывая при этом вредного действия на кожу. П. Ф.

11744. **Катодная защита трубопроводов. Чорти** (Protectia catodică a conductelor îngropate în lumina realizărilor practice. Ciortea M.), Petrol si gaze, 1955, **6**, № 6, 254—258 (рум.; резюме русс.)

11745. **Организация защиты подземных металлических сооружений от коррозии в городах. Вульф Л. А., Наумов А. П.** В сб.: Защита подземных металлических трубопроводов и кабелей от коррозии, М., Изд-во М-ва коммун. х-ва РСФСР, 1954, 5—15

Рассматриваются вопросы организационных мероприятий по борьбе с коррозией подземных сооружений в городах. В. П.

11746. **Испытания коррозионной стойкости сварных соединений аустенитной нержавеющей стали. Крейф, Виссер** (Corrosie-onderzoek van gelast austenietisch roestvrij staal. Krijff A. Ph., Visser A. de), Smit meded., 1954, **9**, № 3, 79—87 (голл.; резюме англ.)

Указывается, что в сварном образце скорость коррозии (СК) трех зон — металла шва (МШ), переходной зоны и основного металла (ОМ) — различна, и получающееся при испытании в кипящей 65%-ной HNO_3 (метод Хьюи) среднее значение СК не является характерным. Зная СК ОМ, соотношение поверхностей между ОМ и швом, а также среднюю СК всего сварного образца можно определить среднюю СК МШ. В качестве СК ОМ при таких расчетах иногда принимают СК металла в состоянии поставки, а иногда после 15-минутной выдержки при 650°. Получаемые результаты при этом заметно отличаются друг от друга. Более правильные результаты получаются в том случае, если отдельными опытами определить СК зоны термич. влияния и учесть эту скорость при вычислении СК МШ. СК зоны термич. влияния можно приближенно считать равной СК зоны ОМ, выдержанного 6—8 мин. при 650°. Испытание сварных образцов различной толщины до 10 *мм* (сварка проводилась с различным кол-вом слоев) показало, что в случае стабилизированного ОМ и стабилизированных электродов толщина металла не оказывает существенного влияния на СК МШ. В случае же нестабилизированных материалов увеличение толщины металла приводит к усилению коррозии МШ. И. Л.

11747. **Испытание коррозионной стойкости кадмия при обрызгивании раствором NaCl. Вулф** (Salt spray corrosion of cadmium. Wolff Russell H.), Metal Finishing, 1955, **53**, № 4, 48—55 (англ.)

Результаты испытания Cd-покрытий (толщиной до 0.013 *мм*) на стали и латуни во влажной камере при распылении в ней 20% р-ра NaCl показали, что Cd-покрытия на латуни обладают плохой адгезией и отслаиваются после 160 дней испытания: отслаивание Cd-покрытий со стали наблюдается через 352 дня после начала испытания. Покрытия на образцах, дополнительно обработанных в р-ре хромата, не отслаивались. При испытании плакированных образцов, не прошедших дополнительную обработку, в начале опыта наблюдалось увеличение веса образца, достигавшее максимума через 12 дней; после чего вес начинал постепенно снижаться. Увеличение веса объясняется образованием на поверхности металла нерастворимой гидроокиси Cd, чему способствует щел. р-ция поверхности плакированного металла; в дальнейшем гидроокись вступает в р-цию с анионами солей (Cl^- или SO_4^{2-}) и образует растворимые соли. На плакированных образцах без дополнительной обработки через 40—70 дней после начала испытания появляются продукты коррозии белого цвета, трудно удаляемые с образца. Образцы с дополнительной пленкой хромата приобретают тусклый серый цвет. В. Л.

11748. **Испытания на коррозию в камере путем обрызгивания образцов 5%-ной NaCl, а также раствором с добавкой уксусной кислоты. Мак-Мастер** (The five per cent salt spray test and its acetic acid modification. McMaster Wardley D.), ASTM Bull., 1955, № 203, 62—69 (англ.)

Испытания на коррозию в солевой камере с применением р-ров NaCl различной конц-ии показали, что р-ры этой соли не являются удовлетворительными для оценки качества покрытий Cu-Ni-Cr на стали и на Zn-литье и Cd-покрытий на стали. Для органич. покрытий пользование 5%-ным р-ром NaCl дает более ценные результаты, чем 20%-ным р-ром. Это объясняется тем, что в первом случае относительная влажность дости-

гает 98%, а во втором 85%. Добавка 1%-ного р-ра CH_3COOH к 5%-ному р-ру NaCl приводит к результатам, более близким к практич.; напр. Cd-покрытие разрушается быстрее Zn. Кроме того, при этом получаются более быстрые результаты, чем в аналогичном р-ре без CH_3COOH. 5%-ный р-р NaCl с добавкой CH_3COOH рекомендуется для испытания Zn-, Cd- и Cr-покрытий на стали и Zn-литье, а также анодированного и фосфатированного Al. Испытания некоторых видов покрытий при разбрызгивании этого р-ра можно проводить при 50°. И. Л.

11749. Испытание слоистых материалов из пропитанной бумаги и ткани. Определение их коррозионного воздействия на медь и медные сплавы. Проект стандарта, ноябрь 1954 г. (Prüfung von Hartpapier und Hartgewebe. Bestimmung der Korrosionseinwirkung auf Kupfer und Kupferlegierungen.—), DIN-Mitt., 1954, **33**, № 12, 538—539 (нем.)

Проект стандарта на методы определения степени агрессивности электроизоляционных слоистых материалов на бумажной и тканевой основе, соприкасающихся с Cu и ее сплавами. Метод заключается в том, что к образцу испытываемого материала подводятся две латунных пластинки, соединенные с плюсом и минусом источника тока с $V = 110$ *в*. Испытываются одновременно три пробы, собранные в пакет, который помещается во влажную камеру при т-ре $\sim 40 \pm 2°$ и относительной влажностью $90 \pm 5\%$ в течение 4 дней. О коррозионном воздействии материала на латунные пластинки судят по степени позеленения и обесцинкования положительного полюса и по степени почернения или побурения отрицательного полюса. Я. М.

11750. Определение степени коррозии корабельных переборок и корпуса судна, защищенного металлопокрытиями, звуковым толщемером. Эванс (Corrosion evaluation of ship bulkhead and hull plating by Audigage thickness measurements. Evans Dwight J.), Corrosion, 1955, **11**, № 3, 23—28 (англ.)

Рассматривается метод определения глубины коррозии на наливных судах при помощи звукового толщемера (ЗТ). Прибор состоит из ВЧ-генератора, кристалла кварца, преобразующего электрич. энергию в механич. колебания (К), называемого преобразователем, и приспособления для отсчета времени. К, пройдя через сечение металла, отражаются на противоположной стороне от его плоскости и возвращаются в преобразователь. Частоту К подбирают таким образом, чтобы прямые и отраженные К находились в резонансе. Толщина металла t, скорость распространения в материале ультразвука V, частота на n и $n-1$ гармониках (в циклах в секунду), обозначенные соответственно через f_n и f_{n-1}, связаны между собой следующей зависимостью: $t = V/2(f_n - f_{n-1})$. Точность измерений в пределах толщин $\approx 1{,}5 - 100$ *мм* составляет $\approx \pm 1\%$. Метод измерений пригоден при глубине коррозионных поражений, не превышающих $\approx 20\%$ от толщины испытываемой детали. Отмечается возможность применения ЗТ для определения степени коррозии подводной части судна. Е. З.

11751. Лабораторная установка для натурных испытаний насосных штанг на коррозионную усталость. Баграмов Р. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 7, 864—866

Описывается лабор. установка для одновременного испытания 20 образцов насосных штанг на коррозионную усталость в условиях, близких к эксплуатационным. Установка гидравлич., создающая асимметричное растяжение образца при любой степени асимметрии, с максим. нагрузкой 10 000 *кг*; число циклов 21. И. Л.

11752. Применение электрических измерений при изучении свойств лакокрасочных покрытий на металлах в условиях погружения в электролиты. Брашер, Уормуэлл (Electrical measurements in the study of immersed paint films on metal. Brasher D. M., Wormwell F.), Ind. chim. belge, 1954, **19**, № 8, 813—820 (англ.; резюме голл., франц., нем.)

Обсуждается возможность применения электрич. и электрохим. измерений для ускоренного определения защитных свойств лакокрасочных покрытий в условиях погружения в их электролиты. Приводятся результаты измерений электродных потенциалов, сопротивления и емкости стальных образцов, покрытых различными пленками. И. Р.

11753. Лабораторная оценка замедлителей коррозии для газо-конденсатных скважин. Рейфснайдер, Треседер, Уоктер (Laboratory evaluation of inhibitors for sweet gas-condensate wells. Raifsnider P. J., Treseder R. S., Wachter A.), Corrosion, 1955, **11**, № 1, 19—21 (англ.)

Описана упрощенная методика массовых испытаний замедлителей коррозии (ЗК), применяемых для защиты металла газо-конденсатных скважин, которая состоит в том, что образцы из углеродистой стали помещаются в закупоренные склянки, в которые наливают по 50 *мл* керосина и 10 *мл* водн. р-ра солей (дистиллат плюс 3% NaCl, 0.1% $CaCl_2$, 0,03% $MgCl_2$ и 0,1% CH_3COOH) с добавлением заданного ЗК. Жидкость предварительно насыщают CO_2 и нагревают до 82°. Склянки с образцами помещают в термостат и вращают при данной т-ре со скоростью 60 об/мин в течение 17—20 час. Дополнительные опыты проводят по аналогичной методике 2 дня, причем после суточного испытания одного из двух образцов с ЗК (после его взвешивания) опыт продолжают еще сутки с жидкостью, не содержащей ЗК. Оценка скорости коррозии производится по потерям веса образцов с поправкой (3 *мг*) на растворение образцов в травильном р-ре (конц. HCl (к-та), содержащая 5% $SnCl_2$ и 2% Sb_2O_3). Оценка агрессивного действия на сталь конц. р-ра ЗК производится по результатам спец. опытов в закрытой толстостенной стеклянной трубе в атмосфере CO_2 при т-ре 121° в течение 24 час. Приведены результаты испытаний 13 различных замедлителей (названия зашифрованы). Сходимость результатов удовлетворительная. Предложенная методика позволяет предварительно установить эффективность того или иного ЗК. А. М.

11754 Д. Химическое и электрохимическое поведение стали в средах, содержащих фтор. Кемпф (Das chemische und elektrochemische Verhalten von Stahl in fluoridhaltigen Mitteln. Kempf Heinz-Theo. Diss., Techn. Univ., Berlin, 1953). Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, **B**, № 21, 1765 (нем.)

11755 Д. Травление тонкого листового железа из нелегированных и легированных сталей под действием звука и ультразвука. Мейсвинкель (Das Beizen von Feinblechen aus unlegierten und legierten Stählen unter Einwirkung von Schall und Ultraschall. Meiswinkel W. Diss., Techn. Hochschule, Aachen, 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr, 1954, **96**, № 13, 394 (нем.)

11756 П. Коррозионностойкие сплавы на медной основе (Corrosion-resisting copper base alloys) [Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand, Ltd]. Англ. пат. 718987, 24.11.54 [Corros. Prevent. and Control., 1955, **2**, № 4, 59 (англ.)]

Патентуемый медный сплав состава (в %): Al 9,5—9,9, Ni 1,7—2,4, Fe до 0,2, отличается тем, что в его структуре практически не наблюдается дельта-фазы; термич. обработка заключается в закалке с т-р, не

превышающих 600—650°. В патенте описаны результаты коррозионных испытаний сплава в кипящей 2,5%-ной HCl (к-та) и кипящей 10%-ной H_2SO_4. И. Л.

11757 П. Подготовка поверхности нержавеющей стали (Preparing stainless steel surfaces)[Parkerizing-Bonderizing Rustproofing Pty. Ltd]. Австрал. пат. 161009, 24.02.55

Подготовка поверхности аустенитной нержавеющей стали перед нанесением оксалатного покрытия осуществляется путем травления в р-ре, содержащем (в %): HNO_3 5—15, HF 1—2, ионов металла < 2. Хлориды в р-ре не должны присутствовать. После травления поверхность стали промывается в H_2O. П. Щ.

11758 П. Полировка железной или стальной проволоки. Канаи (Surface polishing of iron or steel wire. Kanai Keiji). Япон. пат. 5004, 2.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 18, 10526 (англ.)]

Патентуемый способ заключается в полироке проволоки в течение 8—15 сек. при 110° в р-ре, содержащем (вес. %): H_3PO_4 44,5—76, HNO_3 5,5—19, H_2SO_4 7—24, CrO_3 0,5—4 и соль азотной или азотистой к-ты 5,5—20. Е. Д.

11759 П. Растворы для обработки металлических поверхностей (Chemical solutions for treating metal surfaces and methods of using same) [General Motors Corp.]. Англ. пат. 712691, 28.07.54 [Prod. Finishing, 1954, **7**, № 9, 116 (англ.)]

Для обработки металлич. поверхности, особенно Al, патентуется р-р, содержащий в определенных пропорциях P_2O_5, 100%-ные H_2SO_4, HNO_3 и H_2O. Допускается содержание небольшого кол-ва Cr, Al или Fe. Т-ра 94—138°, время обработки 0,5—5 мин Е. Д.

11760 П. Метод и прибор для очистки серебряных изделий. Вульшлегер (Procédé et appareil pour le décapage notamment de l'argenterie. Wullschleger J.). Франц. пат. 1035762, 31.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 48, 11042 (нем.)]

Изделия обрабатывают в р-ре щел. или щел.-зем. гидрата или карбоната в присутствии Al или Zn. Образующийся с алюминатом или цинкатом H_2 восстанавливает черный слой на Ag. Т. Ш.

11761 П. Покрытие металлов. Симюэл (Coating metals. Samuel R. L.) [Diffusion Alloys, Ltd]. Англ. пат. 722797, 2.02.55 [Prod. Finish., 1955, **8**, № 3, 114 (англ.)]

Патентуется способ покрытия Fe, стали или Ni такими элементами, как Ca, Mo, W, V и Mn или их сплавами, заключающийся в нанесении покрытия при 900—1150°, в условиях контакта покрываемого металла с указанными металлами в атмосфере практически свободной от галоида водорода, содержащей не более 4 об. ч. водорода на 1 ч. N, в присутствии такого переносчика кислорода, как иодид щел. металла. Атмосфера состоит из амида щел. металла или гидразина, или же аммиака. Е. З.

11762 П. Процесс покрытия. Стоффер (Coating process. Stauffer Robert A.) [National Research Corp.]. Пат. США 2698810, 4.01.55

Патентуется способ покрытия поверхности материала (М) хорошо сцепляемым слоем металла, входящего в группу VIa, включающий стадии контактирования поверхности М с порошкообразной смесью инертного М и порошком твердого карбонила (К) металла. Инертный М, являющийся теплоизолятором, плавится при т-ре более высокой, чем т-ра разложения К, причем не вступая во взаимодействие с К. Смесь содержит 10—70 вес. % инертного М. Процесс ведется при 130—180° и атмосферном давлении. Е. З.

11763 П. Химическое никелирование неметаллических материалов (диэлектриков). Крихан (Processes of chemical nickel plating of nonmetalic bodies. Crehan William J.) [General American Transportation Corp.]. Пат. США 2690402, 28.09.54

Процесс получения сплошного обладающего хорошим сцеплением слоя Ni на поверхности твердых диэлектриков состоит в следующем: подготовка чистой неполяризованной поверхности диэлектрика; обработка поверхности первым водн. р-ром соли Pd; обработка вторым водн. р-ром восстановителя с целью хим. восстановления упомянутой соли Pd до металлич. Pd в виде мельчайших частиц, обеспечивающих чистоту и активность неполяризованной поверхности; обработка в ванне, содержащей в основном водн. р-р соли Ni и гипофосфита, до образования сплошного Ni-покрытия. Н. О.

11764 П. Способ покрытия нержавеющих сталей. Гибсон (Mittel und Verfahren zur Bildung von überzügen auf rostfreien Stählen. Gibson Robert C.) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГФР 912651, 31.05.54 [Metalloberfläche, 1954, **8**, № 8, B126 (нем.)]

Патентуется метод получения оксалатного покрытия на нержавеющих сталях, Ni, Cr или сплаве, содержащем по крайней мере 8% Ni и (или) Cr, который не относится к нержавеющим сталям. Детали обрабатываются в р-ре, содержащем $H_2C_2O_4$ и (или) FeC_2O_4, ускоритель и активатор. Получаемые покрытия служат главным образом для защиты металлов от деформации, в особенности при протяжке. Изобретение предусматривает улучшение этой обработки: применяется кислый р-р, в состав которого входят ионы $(COOH)_2$, Fe^{+3}, SCN^- и Fe^{+2}, причем конц-ия $Fe^{+3} = 0{,}4 - 1{,}5\%$ и $SCN^- = 1{,}5 - 4{,}0\%$. Пример: в 200 *см*³ воды растворяют 9,6 *г* щавелевокислого закисного Fe и 19 *г* $(COOH)_2$. К р-ру постепенно добавляют H_2O_2 для окисления Fe^{+2} в Fe^{+3}, благодаря чему нерастворимый оксалат Fe исчезает. К р-ру может быть добавлено разное кол-во KSCN. При обработке в течение 3—15 мин. образуется желто-зеленое с удовлетворительной адгезией покрытие, которое облегчает процесс деформации листов. Целесообразно поддерживать конц-ию Fe^{+3} между 0,4—6% и $SCN^- < 20\%$, так как слишком высокая конц-ия не улучшает качества покрытия. Ф. А.

11765 П. Оксалатные покрытия (Formation of oxalate coatings on copper and copper alloys) [Pyrene Co., Ltd]. Англ. пат. 718041, 10.11.54 [Prod. Finishing, **8**, № 1, 96 (англ.)]

Покрытие оксалатом Fe по Cu и Cu-сплавам ведется в водн. р-ре оксалата Fe, в котором почти все Fe 3-валентно. Общее содержание Fe от 1 до 10%; кислотность р-ра равна кислотности одного оксалата Fe. 3-валентное Fe получают на месте окислением в присутствии Cl-ионов. Н. О.

11766 П. Сульфидное покрытие (Sulfide coating) [Parkerizing-Bonderizing Rustprofing Pty. Ltd]. Австрал. пат. 159510, 11.11.54

Композиция для получения сульфидного покрытия на стали, в состав которого входит компонент группы, состоящей из сульфид-иона и ионов, образующих сульфид-ион в результате восстановления на поверхности стали. Конц-ия восстанавливающихся ионов равна 0,3—1,3% от конц-ии сульфит-ионов. Другой частью состава является компонент группы анионов, состоящей из хлорида, бромида и иодида в соотношении, достигающем их предельной растворимости, и к-та, выбранная из группы, состоящей из H_2SO_4, HCl и HNO_3, вводимая в кол-ве, необходимом для получения pH в пределах 0,3—1,1. Е. З.

11767 П. Способ получения коррозионностойких защитных покрытий на изделиях из магния и его сплавов. Хеннебергер, Кёниг (Verfahren zur Erzeugung korrosionsfester Schutzschichten suf Werkstücken aus Magnesium und Magnesiumlegierungen.

Henneberger Friedrich, König Karl). Пат. ГДР 8492, 4.11.54

Патентуется простой способ получения толстых, плотных и окрашенных защитных пленок на Mg и его сплавах, обладающих хорошей сцепляемостью с металлом, плохой проводимостью и высокой коррозионной стойкостью. Изделия из Mg-сплавов обрабатываются в течение 30 мин. в автоклаве при давлении P 5—12 *am*, т-ре 150—200° в 0,5—3%-ном водн. р-ре Na_2S, к которому еще добавляется соль минер. к-ты, напр. кремневой, борной и фосфорной, или их комбинации в кол-ве ~ 1%. Литые изделия из Mg-сплава G Mg-Al_6-Zn_3 после тщательного обезжиривания обрабатываются в автоклаве в течение 30 мин. в р-ре, содержащем 2% Na_2S, 0,5% Na_2SiO_3 и в качестве добавки 3% сернистого черного красителя при $P = 10$ *am* и т-ре 185°. На хорошо обработанных деталях получаются черные пленки, которые после наполнения в масле, не содержащем к-т, обладают блеском. Коррозионная стойкость образцов с такими пленками в 1% NaCl в 4 раза выше, чем образцов, обработанных в р-ре бихромата, и в 18 раз выше необработанных. Напряжение электрич. пробоя пленки составляло 800 *в*. Штампованные изделия из Mg-сплава $MgAl_6Zn$ после тщательного обезжиривания обрабатывались в течение 20 мин. в автоклаве при $P = 7$ *am*, т-ре 165° в 1% Na_2S. После наполнения маслом, не содержащим к-т, пленка имела блестящую поверхность под цвет бронзы. На обработанные указанным способом изделия можно наносить также лакокрасочные покрытия. П. Щ.

11768 П. Сульфированный нафталин как антикоррозионный агент (Sulphonated naphthalene compositions; rustprotecting and derusting agents) [Aktiebolaget Starprodukter]. Англ. пат. 716198, 29.09.54 [Corros. Prevent and Control, 1955, **2**, № 2, 59 (англ.)]

Смеси, используемые как антикоррозионные агенты, приготовляются путем обработки сырого нафталина в технич. 96%-ной H_2SO_4 при 75° в течение 20 час. и затем при 85° в течение 1 часа. На 1 ч. нафталина берут 2—4 ч. к-ты (преимущественно 7 ч. H_2SO_4 на 3 ч. нафталина). Если смесь применяется для удаления ржавчины, то к нему добавляется инфузорная земля, пемзовая мука или готовится эмульсия с ацетатцеллюлозой. П. Щ.

11769 П. Замедлители коррозии. Праттон (Corrosion inhibitors. Prutton Carl F.) [The Lubrizol Corp.]. Пат. США 2629676, 24.02.53

Патентуется замедлитель коррозии металлов, представляющий собой комбинацию масла и растворимого в масле металлоорганического фосфида. Металлоорганический фосфид содержит заменитель металла, связанный лишь с фосфором, и имеет по крайней мере один органич. радикал из числа углеводородов и галоидозамещенных углеводородных радикалов. М. Г.

11770 П. Турбинные масла, предотвращающие ржавление. Джонстон, Уоссон (Rust Preventing turbine oils. Johnston Robert K., Wasson Jones I.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 506179, 28.09.54

Патентуется композиция минер. смазочного масла, в состав которого входит от 0,1 до 1% сульфоната бразильского красного дерева (СКД) щел. металла и от 0,01 до 1% нафтената поливалентного металла. Оба компонента растворены в масле, соотношение этих компонентов регулируется таким образом, чтобы масло не эмульгировалось в присутствии воды. В случае применения СКД Na и СКД нафтената Zn добавляются оба компонента в кол-ве 0,05% каждый. В. Л.

См. также: 11260, 11267, 11638, 11772, 9467Бх, 575Мет

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

11771. Химическое оборудование на выставке Ахема XI. Везер (Was brachte die Achema XI? Waeser Bruno), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 15, 501—519 (нем.)

Обзор некоторых типов машин, аппаратов, регулирующих и контрольно-измерительных приборов, отдельных установок, материалов хим. машиностроения, пластмасс и керамики, изготовляемых различными немецкими фирмами, из числа экспонировавшихся на выставке хим. оборудования в 1955 г. В. Р.

11772. Конструкционные материалы для химической промышленности на выставке Ахема XI. Хаузен (Werkstoffe fur den chemischen Betrieb auf der Achema XI. Hausen J.), Chem. Labor und Betrieb, 1955, **6**, № 8, 460—471 (нем.)

Рассмотрены получившие в последнее время распространение в хим. пром-сти различные металлич. и неметаллич. материалы, служащие для изготовления коррозионностойкого хим. оборудования. В. Р.

11773. Применение метода псевдоожижения тонкодисперсных пылевидных систем. Адольфи (Die Anwendung des Fließstaubverfahrens. Adolphi G.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 1, 6—14 (нем.)

Дан обзор возможностей эффективного промышленного применения процессов, протекающих в псевдоожиженном слое (ПС) тонкоизмельченных твердых частиц, диспергированных в газовой среде. Указаны достоинства данного метода (высокоинтенсивная теплопередача, выравнивание т-ры поля и др.), а также его недостатки (узкие пределы скоростей газа и размеров твердых частиц). Приведены принципиальные аппаратурные схемы проведения процессов в ПС. Рассмотрены гидродинамич. характеристики ПС и дан анализ теплопередачи в условиях псевдоожижения. Приведены ф-лы для расчета скорости газа, соответствующей началу псевдоожижения и коэфф. теплоотдачи от ПС (Mickley, Trilling, Industr. and Engng Chem., 1949, **41**, 1135). Даны указания по использованию результатов исследования процессов в ПС на полузаводских установках для проектирования промышленных аппаратов. В. Р.

11774. Необратимость, коэффициент полезного действия и возрастание энтропии при технических процессах. Фаджани (Tracce di irreversibilità, rendimento ed invecchiamento termodinamico nei processi tecnici. Faggiani Dalberto), Termotecnica, 1954, **8**, № 12, Ricerche № 3, 137—147 (итал.)

11775. Равномерное турбулентное движение в гладких трубах. Часть 1. Определение профиля скоростей. Бурка (Ustalony przepływ burzliwy przez gadkie rury prostoosiowe o przekroju kolowym. Część I. Wyznaczenie rozkładu prędkości w przekroju poprzecznym. Burka Eustachy), Arch. hydrotechn., 1955, **2**, № 2, 103—130 (польск.; резюме русс., англ.)

Приводится критика эмпирич. и основанных на феноменологич. теориях ф-л для определения распреде-

ления скоростей при равномерном турбулентном потоке в гладких трубах; отмечается, в частности, неудовлетворительность ф-л Л. Прандтля, выведенных на основе предложенной им полуэмпирич. теории турбулентности. Дан приближенный метод расчета распределения скоростей в турбулентном потоке, основанный на введении в общее ур-ние турбулентного движения Рейнольдса коэфф. турбулентной диффузии и решения этого ур-ния методом последовательных приближений. Отмечается хорошее совпадение результатов расчета по предложенным ф-лам с опытными данными. С. К.

11776. Турбулентные процессы в пограничном слое плоского потока и в круглой трубе. Шубауэр (Turbulent processes as observed in boundary layer and pipe. Schubauer G. B.), J. Appl. Phys., 1954, 25, № 2, 188—196 (англ.)

Сопоставлены результаты двух эксперим. исследований турбулентности в пограничном слое потока вдоль плоской стенки без градиента давления и при течении в круглой прямой трубе. Рассмотрены профили скоростей и спектры распределения энергии. Приведен анализ общих закономерностей, определяющих возникновение, форму и продолжительность турбулентных возмущений. Особое внимание уделено зоне интенсивной турбулентности вблизи стенки. Э. Н.

11777. Состояние развития и применение гидроциклонов. Фонтейн (Stand der Entwicklung und Anwendung von Hydrozyklonen. Fontein F. J.), Chem.-Ingr.-Techn., 1955, **27**, № 4, 190—192 (нем.; резюме англ., франц.)

Дан обзор современных конструкций гидроциклонов (одинарных и мультициклонов), применяемых в качестве классификаторов, сгустителей и промывных аппаратов, главным образом в процессах обогащения. Приведены также схемы применения гидроциклонов в различных произ-вах. Библ. 6 назв. С. К.

11778. Гидроциклон в обогатительном производстве. Кирхберг (Der Hydrozyklon in Aufbereitungsbetrieb. Kirchberg Helmut), Freiberger Forschungsh., 1954, № A22, 5—26 (нем.)

Дан обзор теории и конструкций гидроциклонов (ГЦ) и указаны возможности их применения в процессах обогащения в качестве классификаторов, сгустителей и промывателей. Отмечается простота конструкции ГЦ и их высокая производительность на единицу объема и единицу занимаемой площади. Однако, несмотря на многочисленные исследования, процессы, происходящие в ГЦ, еще полностью не объяснены. Поэтому в каждом отдельном случае необходимы многочисленные опыты, чтобы достичь наилучшей степени разделения и наивысшей производительности ГЦ. В ГЦ невозможно достичь полного разделения, но применение ГЦ может быть весьма эффективным при компановке их с другими, служащими для разделения жидких неоднородных систем. Библ. 90 назв. И. С.

11779. О размерах гидроциклона. Эндо (**液體サイクロンの寸法について. 遠藤一夫**), **化學工學**, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 1, 42—43 (япон.)

Обзор. Библ. 9 назв. В. Ж.

11780. Средняя гранулометрическая величина. Понятия пылеочистки. II. Фейфель (Mittleres Korn. Begriffe der Staubtechnik. II. Feifel E.), Radex Rundschau, 1953, № 6, 8—26 (нем.; резюме англ., франц.)

Гранулометрич. описание пыли и ее анализ как основа расчета процесса обеспыливания относятся к проблемам, разрешаемым методами физ. статистики. Для таких исследований важнейшее значение имеет понятие средней величины частиц пыли, которая может быть определена различными способами из кривой распределения размеров частиц данного образца пыли. На основе математич. исследования кривых распределения выводится ряд средних величин: арифметич., центральная, частотная, геометрич. и релаксационная. Сравнительный анализ всех указанных средних величин показывает, что наиболее целесообразно определение центральной средней величины a_z, находимой, как ордината точки, соответствующей $R = 50$ на кривой дисперсного распределения $R = f(a)$, где R — содержание в %% частиц размером a. Часть I см. Radex Rudschau, 1952, № 6. Ю. С.

11781. Газоструйный аппарат Вентури для очистки микротуманов. Баугер (The «Aerojet Venturi» micro-mist purifier. Bousher R. M. G.), Engrs Digest, 1953, **14**, № 2, 54—59 (англ.)

Описан аппарат для очистки микро-туманов, состоящий из трубы Вентури, соединенной с циклоном. Очищаемый газ («первичный» аэрозоль) поступает в сопло, куда подается и жидкость, которая посредством сжатого воздуха (1—7 *кг/см²*) тонко распыляется в газе. Туману («вторичному» аэрозолю) может быть сообщен высокий отрицательный потенциал путем подведения отрицательного заряда к поверхности распылителя. Добавочный генератор тумана может быть установлен противоточно к потоку по середине входного отверстия в циклон. Смешение «первичного» и «вторичного» аэрозолей происходит в горловине и диффузоре аппарата. Средний объем частиц получаемой смеси во много раз больше объема частиц «первичного» аэрозоля. Образование «вторичного» тумана регулируется так, чтобы происходила максим. агломерация его частиц с частицами «первичного» аэрозоля. Полученные утяжеленные частицы поступают далее в циклон или ударный сепаратор, где и осаждаются. Рассмотрены механизм процесса, различные способы получения «вторичных» аэрозолей, изучены условия наилучшей агломерации частиц. Аппарат используется для улавливания алюминия и его окиси в произ-ве алюминиевых красителей, сажи на тепловых электростанциях, угольной пыли на шахтах, тумана глицерина, выделяющегося из органич. продуктов, алюмосиликатов из глиняной пыли, пигментов из тумана индиго и т. д. В. Г.

11782. К определению оптимального расстояния между тарелками в барабанах сепараторов. Сурков В. Д., Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молочн. пром-сти, 1955, № 5, 3—9

Дан анализ движения жирового шарика в межтарелочном пространстве сепаратора, рассмотрены условия проникновения жирового шарика через толщу плазмы в процессе обезжиривания молока, а также условия равновесия шарика на поверхности тарелки. На основе рассмотрения основных условий сепарирования подробно разобрано влияние расстояния между тарелками на процесс обезжиривания и выведено ур-ние для определения оптимального расстояния между тарелками как функции конструктивно-механич. и эксплуатационных факторов. Приведен пример расчета по предлагаемому методу. С. К.

11783. Роль межтарелочных расстояний в процессе обезжиривания молока. Липатов Н. Н., Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молоч. пром-сти, 1955, № 5, 10—16

Приведены опыты по определению оптимального расстояния между тарелками сепаратора, показавшие, что отклонение от оптимума как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения приводит к ухудшению процесса обезжиривания. Для сепаратора типа «Волга 51» производительностью 100 *л/час* оптимальное расстояние между тарелками равно 0,33 *мм*. С. К.

11784. Изучение вопросов фильтрации за последнее время. Ямадзаки (**最近の濾過の研究. 山**

崎彌三郎), 化學工學,[1] Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 11, 568—573 (япон.) Обзор. Библ. 30 назв. С. К.

11785. Универсальная центрифуга для лабораторных и производственных целей. Праль (Eine Universalzentrifuge für Labor und Betrieb. Prahl G e r h.), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 7, 214—218 (нем.)

Описано устройство сверхцентрифуги (жидкостного сепаратора) со сменными барабанами, предназначенными для разделения, смешения и концентрирования в-в. Сепаратор приспособлен для проведения предварительных лабор. испытаний по обработке продуктов в поле центробежных сил путем замены барабана двумя стеклянными сосудами емк. 10 *мл* каждый. Число оборотов барабана составляет $n = 12\,000$ об/мин, но может в случае необходимости изменяться. Приведены данные о максимально-допустимом числе оборотов центрифуги в зависимости от уд. веса обрабатываемых в-в. П. Ф.

11786. Исследование теплообмена ртути и амальгам магния в условиях естественной циркуляции. Корнеев М. И., Теплоэнергетика, 1955, № 7, 25—30

Изучалась передача тепла от стенки к некипящей и кипящей Hg и амальгамам Mg в условиях естественной циркуляции, а также факторы, влияющие на теплообмен при кипении (чистота поверхности, давление, скорость жидкой и паровой фаз в вертикальных и горизонтальных трубах). Приведено описание установки и методики работы. Установлено, что коэфф. теплоотдачи от стенки к кипящей Hg, вследствие несмачивания поверхности теплообмена невелик ($\alpha_2 = 200 \div 400$ *ккал/м²час град*), добавка поверхностноактивных в-в, образующих амальгамы, резко улучшает теплообмен ($\alpha_2 = 5000 \div 10\,000$ *ккал/м² час град*). Теплоотдача от кипящей амальгамы Mg в вертикальной трубе определяется тепловой нагрузкой. Для горизонтальных труб теплоотдача зависит также и от скорости жидкой фазы. Скорость пара значительно улучшает теплоотдачу от кипящей Hg и амальгам Mg. В вертикальной трубе коэфф. теплоотдачи при кипении амальгам Mg не зависели от паросодержания до величины $x = 50\%$, после чего теплообмен резко падает. Структура потока двухфазной смеси оказывает существенное влияние на теплообмен по периметру горизонтальной трубы. В. Р.

11787. Теплоотдача поперечно-обтекаемых трубных пучков при малых значениях критерия Re. Казакевич Ф. П., Теплоэнергетика, 1955, № 4, 41—44

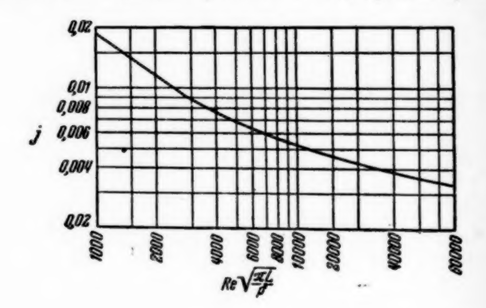
Исследована теплоотдача шахматных и коридорных поперечнообтекаемых пучков труб в пределах $Re = 2000—18\,000$. Данные обрабатывались на основании соотношения: $Nu = C \cdot Re^n$. Установлено: 1) Изменение n в приведенной ф-ле наблюдается только для первых рядов шахматных и для всех рядов коридорных пучков. Перелом кривых $Nu = f(Re)$ происходит при $Re = (5 \div 8) \times 10^3$. 2) Для шахматных пучков $n = 0{,}6$, что близко к принятому в едином нормативном методе теплового расчета котельных агрегатов ВТИ — ЦКТИ. 3) Для многорядных шахматных пучков (10 и более рядов) при малых $Re = (2 \div 6) \times 10^3$ можно использовать ф-лы нормативного метода расчета ВТИ — ЦКТИ. 4) Для коридорных пучков при $Re < 4000$ распространение этих ф-л приводит к заметным погрешностям. Ю. П.

11788. Теплоотдача пучков труб в поперечном потоке различных жидкостей. Исаченко В. П., Теплоэнергетика, 1955, № 8, 19—22

Исследована теплоотдача труб (напр., диам. 10 *мм*) коридорного и шахматного пучков в поперечном потоке воздуха, воды и трансформаторного масла. Относительный шаг $s_1 / d = s_2 / d = 2$. Исследование проводилось методом локального моделирования и охватывает значения $Re_f = 5 \cdot 10^2 \div 1{,}3 \cdot 10^5$, $Pr_f = 0{,}7 \div 480$, $Pr_f / Pr_w = 0{,}48 \div 2{,}7$ (величины с индексом f определяются при т-ре жидкости, с индексом w — при т-ре стенки). Описаны эксперим. установка и методика работы. В указанной области значений Re_f теплоотдача труб в коридорных и шахматных пучках с $s_1 / d = s_2 / d = 2$, начиная с третьего ряда, определяется ур-нием: $Nu_f = c \cdot Re_f^n \cdot Pr_f^{0,33} (Pr_f / Pr_w)^{0,25}$ (I), где для шахматных пучков $n = 0{,}60$ и $c = 0{,}415$, для коридорных пучков $n = 0{,}65$ и $c = 0{,}235$. По данным Бергелина (Bergelin O. P. et al., Trans. ASME, 1949, **71**, № 4; 1950, **72**, № 6; 1952, **74**, № 16), в области $Re_f = 3 \div 200$ средняя теплоотдача десятирядного пучка с $s_1 / d = 1{,}25$ и $s_2 / d = 1{,}09$ определяется ур-нием: $Nu_f = 1{,}8\, Re_f^{0,33} \times Pr_f^{0,33} \cdot (Pr_f / Pr_w)^{0,25}$. Для воздуха $Pr = 0{,}71$ и ур-ние I приобретает вид: $Nu_f = c \cdot Re_f^n$, где для шахматных пучков $n = 0{,}60$ и $c = 0{,}37$, для коридорных пучков $n = 0{,}65$ и $c = 0.21$. Ю. П.

11789. Вычисление коэффициента теплоотдачи для ребристой поверхности в теплообменниках с трубками, имеющими продольные ребра. Кларк, Уинстон (Calculation of finside coefficients in longitudianal finned-tube exchangers. Clarke Loyal, Winston R. E.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 3, 147—150 (англ.)

На основании опытных данных для труб с продольными ребрами установлена зависимость $j = f\left(Re \cdot \sqrt{\pi L/P}\right)$, где $j = St \cdot Pr^{2/3} (\mu_S / \mu)^{0,14}$; St, Pr и Re — критерии Стантона, Прандтля и Рейнольдса; μ и μ_S — вязкость при т-рах потока и поверхности; L — длина теплообменного участка; P — смоченный периметр канала. Зависимость представлена в графич. форме на рис. и охватывает: 1) все типы теплообменников с трубками, снабженными сплошными плоскими продольными ребрами; исключение составляют трубки с продольными ребрами, разделенными на отдельные участки и отогнутыми краями



при переходном и турбулентном режимах течения жидкости; 2) теплообменники типа «труба в трубе» при узком кольцевом зазоре ($D_1 / D_2 < 1{,}4$, где D_1 и D_2 — наружный и внутренний диаметры кольцевого канала) и диаметром внутренней трубки не свыше 63 *мм*. Для значений величин, отложенных по осям и превышающих приведенные на графике значения, можно пользоваться ур-нием: $j = 0{,}027 / Re^{0,2}$. Для труб с несплошными ребрами в области $Re < 1000$ рекомендуется использовать ур-ние: $j = 1{,}86 (Re)^{-2/3} (P / \pi L_c)^{1/3}$, в котором L_c выражает длину участка ребра между соседними кольцевыми канавками. Приведены данные об элементах теплообменников, состоящих из внутренней

трубки с продольными ребрами и наружной гладкой трубы, которые выпускаются пром-стью США. Ю. П.

11790. **Диаграмма теплопроводности газов. Харбанда** (Thermal conductivity chart for gases. Kharbanda Om P.), Chem. Engng, 1955, 62, № 7, 236 (англ.)

Предложена номограмма для определения теплопроводности 35 газов в области т-р от —16 до 1100°. А. Р.

11791. **Определение потерь тепла от многослойных стенок в окружающую среду. Лейтнер** (Die Ermittlung der Wärmeverluste zusammengesetzter Wände. Leitner K.), Radex Rundschau, 1954, № 3, 95—100 (нем.; резюме англ., франц.)

Приведен метод расчета, позволяющий определить величину тепловых потерь от многослойных стенок в окружающую среду. Определяются также т-ры наружной поверхности стенки на границах слоев. Для облегчения и ускорения расчета приведены номограммы, пользование которыми иллюстрируется примером. Р. Г.

11792. **Графическое определение экономичной толщины теплоизоляции.**— (Heat-loss graph aids in specifying most economical insulation thickness. —), Industr. Heat., 1954, 21, № 3, 563—564, 566 (англ.)

Предложена номограмма для определения экономичной толщины тепловой изоляции из минер. ваты в зависимости от т-ры поверхности изолируемых аппаратов, стоимости изоляции и топлива. Порядок расчетов иллюстрируется численными примерами. А. Р.

11793. **Состояние техники электронагрева в 1953 г. по сообщениям, сделанным в Париже на III Международном конгрессе по электронагреву. Мюллер** (Stand der Anwendung der Elektrowärme 1953 nach den auf dem III. Internationalen Elektrowärme-Kongreß in Paris vorgelegten Berichten. Müller Harald), Techn. Mitt., 1954, 47, № 2, 75—118 (нем.)

Обзор работ по применению электронагрева в хим. и металлургич. пром-стях. Библ. 173 назв. Р. Г.

11794. **Конструктивные характеристики теплообменников с развитой поверхностью. Браун** (Design characteristics of extended surface heat-exchangers. Brown A. C.), Heat. and Air Treatm. Engr, 1955, 18, № 5, 116—120 (англ.)

Дано описание трубчатых теплообменников (Т) с ребристыми поверхностями различной формы (круглыми и П-образными ребрами), у которых отношение внешней поверхности теплообмена к внутренней может превышать 8 : 1. Такие теплообменники эффективно применяются при соотношении коэфф. теплоотдачи теплоносителей, превышающих 3 : 1. Указывается, что в настоящее время выпускаются нормализованные Т этого типа, предназначенные для давлений, достигающих 127 *атм* в трубках и 700 *атм* в межтрубном пространстве. Приводится методика расчета трубчатых Т с ребристыми поверхностями. С. К.

11795. **Перегретый и насыщенный пар. Рейнолдс** (Superheated vs. Saturated steam. Reynolds T. W.), Heat. and Ventilat., 1953, 50, № 6, 84—86 (англ.)

Обсуждается целесообразность применения насыщ. или перегретого пара в качестве теплоносителя в зависимости от назначения обогреваемых аппаратов и условий их работы. А. Р.

11796. **Тепловой насос, используемый для охлаждения или нагрева воздуха. Хенсел** (Air-to-air heat pumps. Hensel J. W.), Refrig. Serv. and Contract., 1954, 22, № 1, 38—43 (англ.)

Описана промышленная установка для кондиционирования воздуха, работающая по принципу теплового насоса. Приведена принципиальная электрич. схема установки. Р. Т.

11797. **Пленочная конденсация на слабоволнистых поверхностях с учетом поверхностных напряжений. Грегориг** (Hautkondensation an feingewellten Oberflächen bei Berücksichtigung der Oberflächenspannungen. Gregorig Romano), Z. angew. Math. und Phys., 1954, 5, № 1, 36—49 (нем.)

Приведен анализ процесса пленочной конденсации на неплоской поверхности. Ввиду искривлений поверхности конденсата поверхностные натяжения вызывают большие градиенты давления, причем действие последних может во много раз превышать действие поля сил тяжести. Значительные градиенты давлений приводят на основе равновесных соотношений к образованию тонких пленок конденсата, что, согласно теории Нуссельта, ведет к значительному увеличению коэфф. теплопередачи. Получены расчетным путем значения коэфф. теплопередачи для конденсатора с вертикальными трубками, имеющими волнистую поверхность, выпуклости и вогнутости которой параллельны оси трубки. Расчетные данные подтверждены экспериментально. Приведены критерии подобия, необходимые для вычисления критерия Нуссельта на основе обобщеного критериального ур-ния, описывающего данный процесс. А. А.

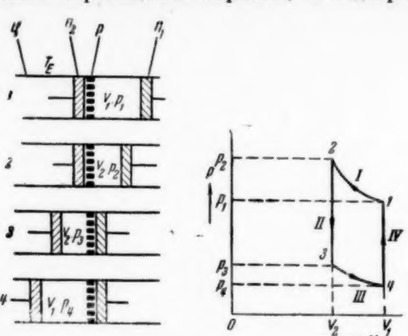
11798. **Надежный метод испытания труб конденсатора. Рейдис** (Sure way to test condenser tubes. Radis Frank G.), Chem. Engng, 1955, 62, № 6, 258, 260 (англ.)

Предлагаемый метод был проверен на графитовом конденсаторе, имеющем графитовые закрытые с одного конца трубки (байонетного типа). Открытый конец трубки плотно закрывается пробкой со вставленным в нее U-образным водяным манометром, а в корпусе конденсатора создается вакуум. Если трубка исправна, то манометр показывает небольшую положительную разность давлений вследствие некоторого сжатия воздуха в трубке, в которую вставлена пробка. При наличии пропусков разность давлений отрицательна, а скорость ее увеличения характеризует степень повреждения трубки. Можно испытывать трубки, повышая давление в межтрубном пространстве; при этом разность давлений положительна, если трубка пропускает. При испытании теплообменников с трубками, открытыми с обоих концов, рекомендуется создавать в самих трубках повышенное давление. Данный метод универсален и, в отличие от гидравлич. испытания, обладает очень большой чувствительностью. Б. С.

11799. **Газовая холодильная машина. Келер, Йонкерс** (Die Gaskältemaschine von Philips. Köhler J. W. L., Jonkers C. O.), Kältetechnik, 1954, 6, № 9, 234—237 (нем.)

Рассмотрен идеальный цикл газовой холодильной машины, которая состоит из общего цилиндра *Ц* и двух перемещающихся в нем поршней $П_1$ и $П_2$, разделенных регенератором *Р*. Цикл включает следующие процессы (см. рис.): 1. Изотермическое сжатие 1—2 при т-ре T_c (давление возрастает с p_1 до p_2, объем уменьшается с V_1 до V_2). 2. Охлаждение при постоянном объеме 2—3, происходящее в регенераторе *Р* (при этом происходит одновременное движение обоих поршней справа налево, а давление уменьшается с p_2 до p_3). 3. Расширение 3—4, сопровождающееся охлаждением газа и отводом тепла из окружающей среды на уровне т-ры T_E; давление уменьшается с p_3 до p_4, объем увеличивается с V_2 до V_1. 4. Нагревание при постоянном объеме 4—1, происходящее в регенераторе *Р*; при этом оба поршня одновременно движутся слева направо, а давление возрастает с p_4 до p_1. Энергия, развиваемая машиной при расширении газа, передается приводному валу, который связан с электродвигателем, приводящим в действие машину. Рассмотрены условия работы регенера-

тора *P*, энергетический баланс идеального цикла, синхронизация перемещения поршней, холодопроизводи-



тельность. Машина может быть выполнена для получения холода в области т-р (—80°) ÷ (—180°), которая технически трудно реализуема. Ю. П.

11800. Влага в холодильных установках. Ранкен (Moisture in refrigerating machinery circuits and components. Ranken M. B.), Refrig J., 1955, 7—8, Jan., 29—30, 33—34, 37, 39 (англ.)

Рассмотрены свойства поглотителей влаги (силикагеля, активной окиси алюминия), применяющихся в холодильных установках с паровым циклом, и методы их регенерации. Охарактеризованы способы удаления влаги из холодильных установок путем откачки в комбинации с нагреванием, а также с помощью длительной сушки инертными газами. Ю. П.

11801. Новое в производстве сухого льда. Тезиков А. Д. В сб.: Холодильн. техника, М., Госторгиздат, 1955, 168—179

Описана схема произ-ва сухого льда при давл. 20 *атм* и показаны ее преимущества перед произ-вом льда при 65—75 *атм*. Рассмотрена новая конструкция воздухоотделителя для установок сухого льда. Дана сравнительная оценка способов хранения жидкой CO_2 при 8, 25 и 70 *ати*. Приведена более совершенная схема монтажа ледогенераторов. Н. К.

11802. Теплообмен в выпарных аппаратах сахарной промышленности. Тони (Wärmeaustausch in Verdampfern der Zuckerindustrie. Tonn H.), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 4, 173—176 (нем.; резюме англ., франц.)

Приведен обзор ур-ний для определения коэфф. теплоотдачи в вертикальных кожухо-трубных выпарных аппаратах при условии полного заполнения трубок р-ром. Отмечается целесообразность использования вторичного пара для улучшения коэфф. теплоотдачи со стороны жидкости и для защиты стенок труб от загрязнений. В. Р.

11803. Теплопередача при выпаривании в дупликаторах. Марек, Род (Převod tepla při odpařování v duplikátorech. Marek Jan, Rod Vladimír), Chem. listy, 1955, 49, № 1, 1—9 (чеш.)

Описана методика расчета процесса выпаривания в дупликаторах, имеющих днища различных типов. Дан графич. метод быстрого расчета при постоянных теплоте выпаривания и свойствах жидкости, а также упрощенного расчета при переменных значениях этих же величин. Приведены численные примеры применения предлагаемого метода расчета. Е. С.

11804. Унос капель и распределение их по размерам. Гарнер, Эллис, Лейси (The size distribution and entrainment of droplets. Garner F. H., Ellis S. R. M., Lacey J. A.), Trans. Inst. Chem. Engrs, 1954, 32, № 4, 222—235 (англ.)

Изучались условия уноса капель жидкости с паром при кипячении воды и р-ров неорганич. солей в полузаводской выпарной установке, а также в стеклянной однотрубной модели испарителя. Дисперсность капель (К) и их весовое кол-во определялись микроскопом и по конц-ии соли в паровом конденсате. К, уносимые с паром, возникают от всплесков жидкости при больших скоростях пара, от разрыва поднимающихся на поверхность пузырьков пара и от разрушения пены. Размер и число К, образующихся при разрыве пузырей и поднимающихся на поверхность, определялись на модельной установке при барботаже воздуха через слои жидкостей с разным поверхностным натяжением и вязкостью (вода, бензол, этанол, глицерин). Показано, что К при лопании воздушных пузырей образуются как при разрыве купола пузыря, так и от распада на К струи жидкости, взлетающей со дна пузыря. Относительная роль этих двух процессов зависит от диаметра исходных пузырей. При диам. > 5 *мм* уносимые К образуются почти исключительно за счет разрыва купола, при этом их размер мал (в среднем 25 μ). Таким образом, с возрастанием диаметра паровых пузырей унос уменьшается. Стабилизация поверхности пузырей растворенными или суспендированными примесями уменьшает число и размеры образующихся К. Размер К, образующихся при распаде струи, зависит от размера пузырей (растет с увеличением диаметра) и от вязкости и поверхностного натяжения (с их уменьшением диаметр К уменьшается). Унос в испарителях оказался меньшим, чем можно ожидать по опытам с воздухом. Показано, что 95% К имеют диам. < 20 μ, но их весовая доля ничтожна, и главную роль в уносе играют К размером больше 100—200 μ. Унос в сильной степени зависит от скорости подъема пара, резко увеличиваясь при скорости больше 1,2—1,5 *м/сек*. Вспенивание, как показали опыты в одиночной трубе, уменьшает унос. С. К.

11805. К вопросу о термодинамике процесса испарения жидкостей. Кинцле (Zur Thermodynamik der Verdunstung von Flüssigkeiten. Kienzle Karl), Chem.-Ingr-Techn., 1953, 25, № 10, 575—581 (нем.)

Приведены диаграммы энтальпия — влагосодержание для бензола, метилового спирта и воды при испарении их в пространство, заполненное воздухом или CO_2. Указанные диаграммы дают также возможность непосредственного определения кол-ва тепла, необходимого для сушки. Для тех же в-в дана зависимость величины α/δ от т-ры при ламинарном и турбулентном режимах обтекаций поверхности испарения, где α — коэфф. теплоотдачи, *ккал/м² час град*, а δ — коэфф. испарения, *кг/м² час*. Все диаграммы построены для давл. 760 *мм* рт. ст. Р. Г.

11806. Ректификационная колонна для изучения коэффициента полезного действия тарелок. Тейссен (Distillation column for study of individual plate efficiencies. Thijssen H. A. C.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 2, 81—84 (англ.; резюме франц.)

Дано описание конструкции лабор. ситчатой колонны для исследований влияния типа смеси и переменных величин, определяющих протекание процесса ректификации, на к. п. д. отдельных тарелок. С. К.

11807. О зависимости между флегмовым числом и числом тарелок. Хирата (還流比と段數との關係. 平田光穂), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 1, 44 (япон.)

11808. Производительность ректификационной колонны Стедмана. Наканиси (ステッドマン精密分溜管の性能. 中西啓二), 化學の領域, Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1954, № 12, 72—75 (япон.)

11809. **Тарелки с поплавковыми клапанами. Трифт** (Flexitray. Thrift G. C.), Chem. Engng, 1954, **61**, № 5, 177—178 (англ.)
См. также РЖХим, 1955, 36480. Ю. П.

11810. **Разделение смесей методом молекулярной перегонки (дистилляции). Жаворонков Н. М., Майер А. И.,** Методы и процессы хим. технологии, сб. 1, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 5—44
Обзор техники разделения смесей методом молекулярной дистилляции. Изложены физ.-хим. основы процесса, описаны различные установки для молекулярной дистилляции (лабор. и промышленные) и их детали, рассмотрены технич. показатели процесса и области его применения. Библ. 69 назв. Ю. П.

11811. **Кинетика барботажной абсорбции углекислого газа растворами соды и моноэтаноламина. Мочалова Л. А., Кишиневский М. Х.,** Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1954, № 14, 23—30
Исследована кинетика абсорбции CO_2 р-рами соды и моноэтаноламина в трубке со струйным режимом барботажа, обеспечивающим хорошее перемешивание жидкости. Показана применимость ранее выведенного кинетич. ур-ния абсорбции (см. РЖХим, 1955, 7195) к исследованным системам, вычислены значения константы этого ур-ния и значения энергии активации. Рассмотрено влияние конц-ии и т-ры р-ров соды на скорость абсорбции CO_2. А. Р.

11812. **Теория циклических методов обогащения сернистых газов посредством абсорбционных растворов. Авербух Т. Д.,** Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1954, № 1, 92—111
Излагается теория гидролитич. равновесия в сульфатных р-рах, развитая и дополненная применительно к практически важным системам равновесий анионов или катионов различной валентности, и показывается удовлетворительная приложимость этой теории ко всем практически применяемым абсорбентам SO_2. Дана характеристика абсорбентов с точки зрения их эффективной емкости по SO_2 для широких пределов изменения конц-ии SO_2 (от 0,25 до 10%) и абсорбента (от 1 до 20 молей на 1000 *г* воды). Указывается, что теория гидролитич. равновесий может успешно применяться к проблеме обогащения бедных сернистых газов для предварительной оценки абсорбентов и подбора р-рителей с оптимальными свойствами, а также в технологии извлечения других кислых газов (CO_2, H_2S и др.). С. К.

11813. **Основы адсорбционной технологии выделения веществ из растворов. Измайлов Н. А., Шостенко Ю. В., Мушинская С. Х.,** Успехи химии, 1955, **24**, № 3, 346—376
Дан обзор теоретич. основ адсорбционного метода выделения в-в из р-ров и указаны его преимущества перед экстракционным методом. Рассмотрены основные условия рациональной адсорбционной технологии (выбор адсорбентов (А), р-рителей и условия их применения) и способов осуществления процессов адсорбции и десорбции на основе имеющихся эксперим. данных по динамике адсорбции из р-ров на молекулярных А и ионообменных смолах. Предложена принципиальная технологич. схема непрерывной динамич. адсорбции, в которой процессы адсорбции, десорбции и регенерации ведутся непрерывно в одних и тех же универсальных аппаратах. При этом отпадает необходимость в перегрузке А, значительно уменьшается его истирание и, следовательно, потери А, отпадают расходы энергии на механич. перемешивание и значительно сохраняются расходы на перемещение жидкости. Соотношение между кол-вами жидкости и А становится миним., что приводит к значительному уменьшению габаритов аппаратуры. Вместе с тем упрощается регулировка процессов. Библ. 71 назв. С. К.

11814. **Разделение газов методом непрерывной адсорбции. Платонов** (Dělení plynů nepřetržitou adsorpcí. Platonov V. M.), Paliva, 1955, **35**, № 1, 21—26 (чеш.)
См. РЖХим, 1955, 17955.

11815. **Технологический расчет адсорбционных установок. Есаян, Флоря** (Calculul tehnologic al instalatiilor de absorbtie. Esayan Mariana, Florea Cornelia), Rev. chim., 1955, **6**, № 4, 177—184 (рум.; резюме русс.)
Изложен метод расчета адсорбционных установок, основанный на определении высоты теоретич. единицы переноса. Выводятся аналитич. соотношения, позволяющие рассчитать высоту адсорбента, необходимую для осуществления адсорбции газа в заданных пределах конц-ий. Решение предложенной системы дифференциальных ур-ний производится графич. методом. Расчет по предлагаемому методу требует эксперим. определения высоты теоретич. единицы переноса и изотермы адсорбции, причем способ их определения опытным путем рассмотрен в статье. Предложенный метод расчета иллюстрирован числовым примером. С. К.

11816. **Непрерывный ионообмен с бесконечной лентой из фосфорилированной хлопчатобумажной ткани. Мьюндел, Селк** (Continuous ion exchange with an endless belt of phosphorylated cotton. Muendel C. H., Selke W. A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 1, 374—379 (англ.)
Изучалась возможность применения аппарата с хлопчатобумажной лентой, обработанной так, чтобы она могла служить ионообменным материалом для непрерывного ионообмена. Ткань обрабатывалась одной из фосфорных к-т и ионы H^+ гидроксильных групп заменялись ионами Na^+ действием р-ра NaCl. Ткань, обработанная таким образом, могла обменивать в р-ре $CuSO_4$ ионы Na^+ на ионы Cu^{2+} и снова регенерироваться в прежнем виде при действии р-ра NaCl. Были проведены 2 серии опытов: по периодич. и непрерывному ионообмену. Установлено, что при периодич. ионообмене обменная способность ткани того же порядка, что и для ионообменных смол. При непрерывном ионообмене общий коэфф. массопередачи был на порядок ниже коэфф. в условиях периодич. ионообмена, что объясняется в основном наличием зон застоя и невысокой скоростью р-ра. Авторы считают, что, усовершенствовав конструкцию аппарата, можно добиться показателей по крайней мере не худших, чем для ионообменных смол. В. Р.

11817. **Распределение температур в ионообменной колонне. Шорт, Смит, Туигг** (Temperature distribution in an ionexchange column. Short J. F., Smith P. G., Twigg G. H.), J. Appl. Chem., 1953, **3**, № 5, 198—206 (англ.)
Проведено исследование распределения т-р в ионообменных колоннах в связи с тем, что эффективность работы некоторых ионообменных смол значительно уменьшается при т-рах выше 30°. Выведено теоретич. ур-ние для определения распределения т-р в ионообменной колонне. Показано, что в колонне имеется наиболее нагретая зона, соответствующая фронту р-ции и перемещающаяся по колонне с постоянной скоростью. Максим. т-ра в этой зоне имеет постоянное значение. С увеличением конц-ии р-ра, подаваемого для регенерации смолы, до некоторой крит. конц-ии эта т-ра возрастает. При конц-иях, превышающих крит. значение, т-ра падает. В проведенных опытах по адсорбции уксусной к-ты на анионитной смоле в колонке диам. 23,4 *мм* и высотой 978 *мм* определялось во времени распределение т-р по высоте при регенерации смолы р-рами NaOH различной конц-ии. Результаты опытов подтверждают характер распределения т-р, вытекающий из теоретич. соображений. Однако дан-

ные измерений скорости изменения т-ры и максим. ее значений не согласуются с результатами расчетов по выведенным ур-ниям. В. К.

11818. **Разделение посредством многоступенчатой экстракции. Шейбель** (Fraktionierung durch multiplikative Verteilung. Scheibel Edward G.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 6, 341—351 (нем.; резюме англ., франц.)

Рассмотрены аппараты для многоступенчатой экстракции периодич. и непрерывного действия и изложена методика их расчета. На примере расчета разделения 3-компонентной смеси, проведенного для обоих методов экстракции, показано, что при непрерывном процессе экстракции разделение может быть достигнуто с меньшим числом ступеней и с меньшим расходом р-рителей, чем при периодич. экстракции. Описана методика перевода режима работы лабор. колонны непрерывного действия на оптимальный режим. В. Р.

11819. **Кристаллизация. Палермо, Гров, Шейн** (Crystallization. Palermo Joseph A., Grove C. S., Jr, Schoen Herbert M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, Part 2, 520—523 (англ.)

Обзор лит. за 1952—1953 гг. по теории кристаллизации (К), промышленному применению К и аппаратуре по К. Библ. 75 назв. В. Р.

11820. **Номограмма для расчета концентрации паров в *г/нм³* по их парциальному давлению. Орличек** (Graphische Umrechnungsbilder (Nomogramm Nr. 23). Berechnung der Konzentration von Dämpfen in Gramm pro Normalkubikmeter aus dem Partialdruck. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1954, **8**, № 3, 66—67 (нем.)

Приведена номограмма для графич. определения конц-ии паров в воздухе по их парц. давлению. Номограмма может быть использована при расчетах установок для кондиционирования воздуха, установок регенерации из воздуха ценных паров и др. В. Р.

11821. **Расчет сушилок с предварительным обезвоживанием продуктов. Федоров Н. Е.**, Тр. Моск. технол. ин-та мясной и молоч. пром-сти, 1955, № 5, 22—32

Отработанный воздух распылительных сушилок имеет небольшую степень насыщения влагой (обычно 15—20%) и может быть использован для предварительного обезвоживания поступающего на сушку материала путем непосредственного соприкосновения в испарителях различной конструкции — форсуночных, оросительных и др. Приведен аналитич. расчет сушильной установки, работающей как без испарителя, так и с испарителем. Определены экономич. показатели работы сушилки с предварительным обезвоживанием и показано, что установка испарителя приводит к значительному увеличению производительности распылительных сушилок. С. К.

11822. **Сушильные установки. Нец** (Trockenanlagen. Netz H.), Energie (München), 1954, **6**, № 4, 118—123 (нем.)

Дан общий обзор теоретич. основ сушки негигроскопич. материалов в воздухе. Для расчета процессов сушки негигроскопич. материалов рекомендуется новая $i — x$ диаграмма Киршбаума (Kirschbaum, Chem.-Ingr-Techn., 1949, № 5,6), на которой дополнительно нанесены линии постоянных т-р мокрого термометра и постоянных т-р точек росы, причем указывается, что этим способом можно очень точно рассчитывать процесс сушки. И. С.

11823. **Современные сушильные устройства. Хаберхауэр** (Moderne trockenanlagen. Haberhauer H.), Energietechnik, 1954, **4**, № 3, 139—142 (нем.)

Обзор конструкций камерных сушилок и возможностей интенсификации их работы применительно к сушке дерева. Указывается, что применение поперечной циркуляции' воздуха в сушилках этого типа значительно сокращает расход воздуха и повышает экономичность сушки. Ю. Р.

1824. **О последних фундаментальных исследованиях измельчения. Танака** (最近の粉砕に關する基礎研究について. 田中達夫), 化學工學, Kagaku когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 8, 396—400 (япон.)

Обзор. Библ. 12 назв. С. К.

11825. **Применение принципа подобия в процессах измельчения. Андреасен, Енсен** (Die Zerkleinerung im Lichte des Ähnlichkeitsprinzips. Andreasen A. H. M., Jensen I. H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 8, 232—236 (нем.) См. РЖХим, 1955, 33643. В. Р.

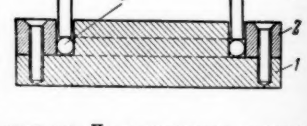
11826. **Измерение удельной поверхности порошковых материалов.—** (Absolute measurement of the specific surface area of powdered materials.—), Cement and Lime Manufact., 1955, **28**, № 4, 37—40 (англ.)

Приведен порядок расчета уд. поверхности порошковых материалов по методу Блейна. См. также РЖХим, 1955, 24080. И. З.

11827. **Метод нахождения уравнения скорости при расчете реакторов. I. Реакции гомогенной системы. II. Реакция гетерогенной системы. Отаке** (反應裝置設計のための速度式の求め方. I. 均一相系反應. II. 異相系反應), 大竹傳雄, 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **19**, № 1, 28—35, № 2, 79—88 (япон.)

11828. **Разборное вакуумное уплотнение. Ричардс, Смит** (A demountable vacuum seal. Richards C. B., Smith J. R W.), J. Scient. Instrum., 1954, **31**, № 11, 431—432 (англ.)

Конструкция разборного вакуумного уплотнения, устанавливаемого на концах стеклянных труб, отличается отсутствием фланцевых соединений. Уплотнение (см. рис.) состоит из упорной металлич. пластинки *1*, удерживающего кольца *2* и уплотняющего кольца *3*, имеющего круглое сечение. К кольцу *3* атмосферным давлением прижимается тщательно полированный плоский торец трубы, что обеспечивает воздухонепроницаемость уплотнения. До достижения вакуума в трубе уплотнение может удерживаться на ее конце пружинными зажимами. Уплотнение такого типа применимо для вакуума $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. Р. Т.



11829. **Перемещение твердых материалов с помощью наклонного пневматического транспортера. Мори, Аоки, Оя, Исикава** (エアスライドによる粉體輸送. 森芳郎, 青木隆一, 大屋和夫, 石川八朗), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 1, 16—22 (япон.; резюме англ.)

Транспортер состоит из слегка наклонного желоба, разделенного в горизонтальной плоскости на две части пористой перегородкой, на которую непрерывно подается транспортируемый материал. Воздух низкого давления, нагнетаемый под перегородку, проходя через ее поры, аэрирует твердый материал, который начинает, подобно жидкости, протекать по желобу. Проведено эксперим. исследование механизма движения материала по желобу. Отмечается, что распределение скоростей по сечению желоба при «протекании»

материала иное, чем у обычных жидкостей. Разность между максим. скоростью и скоростью у стенки незначительна. Ввиду того, что коэфф. статич. трения материала резко падает с приближением скорости воздуха к скорости, соответствующей псевдоожижению, угол наклона желоба может быть небольшим. При расчете транспортеров такого типа следует исходить из величин коэфф. трения, определенных на основе предположения, что скорость течения материала соответствует скорости течения воды в открытом канале, сопротивление трения в котором пропорционально средней скорости движения. С. К.

11830. О предельных температурах в химических реакторах. Шамбре, Гросман (On limiting temperatures in chemical reactors. Chambré P. L., Grossman L. M.), Appl. Scient. Res., 1955, **A5**, № 4, 245—254 (англ.)

Указывается, что возможность точного регулирования т-ры при протекании хим. процессов в реакторах связана с их размерами. Вводится понятие о критич. сечении реактора, где наблюдается максим. отклонение т-ры от заданных пределов. Исходя из теории Аррениуса, получен критич. расчетный параметр, позволяющий определять размеры реактора, обеспечивающие допустимое колебание т-ры в наиболее опасном сечении. Решение ур-ния дано для цилиндрич. трубчатых и тарельчатых реакторов при условии, что скорость р-ции является экспоненциальной функцией т-ры. С. К.

11831. Расчет пневматического транспортера. Мори, Аоки (エアスライドの設計. 森芳郎, 青木隆一), 化學工學, Кагаку когаку. Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 1, 38 (япон.)

11832 П. Усовершенствованный пылеотделитель для твердых частиц, взвешенных в газе. Луквуд, Хор, Сетл, Скотт (Séparateur perfectionné pour solides en suspension dans un gaz. Lookwood Joseph F., Hoare Peter W., Settle Robert N., Scott Robert A.) [Soc. Henry Simon Ltd]. Франц. пат. 1070633, 3.08.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 2, 50 (франц.)]

Запатентован центробежный пылеотделитель в виде одного или нескольких элементов, каждый из которых состоит из двух коаксиальных цилиндров, находящихся внутри кожуха, имеющего патрубки для подачи запыленного и отвода очищенного воздуха. Наружный вращающийся цилиндр имеет отверстия для свободного прохода отделяемых частиц пыли, а внутренний — пористые, проницаемые для воздуха стенки, через которые удаляется воздух, освобожденный от пыли. Г. Р.

11833 П. Электрофильтры. Вейс (Electrostatic precipitators. Weisz Thomas A.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 500219, 23.02.54

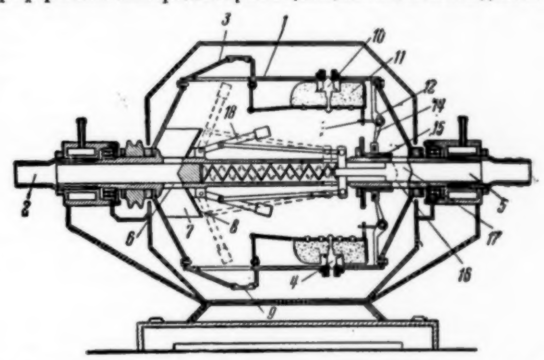
Запатентован электрофильтр с разделенными зонами ионизации и осаждения пыли. Аппарат содержит ионизатор и две системы параллельных, чередующихся пластин, из которых одна система соединяется проводниками с корпусом фильтра, а другая электрически изолирована от корпуса. Изолированные пластины крепятся лишь к одному концу корпуса аппарата, что позволяет производить удобную выемку заземляемых осадительных пластин с другого его конца. Ю. С.

11834 П. Электрофильтры. Уорбертон (Electrostatic precipitators. Warburton Ray W.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 500225, 23.02.54

Запатентован осадительный элемент электрофильтра. Элемент состоит из двух листовых электродов, каждый из которых включает большое число пересекающихся под прямым углом проволок с низким электрич. сопротивлением, образующих рамки, внутри которых размещаются сетки из густо переплетенных нитей, обладающих высоким электрич. сопротивлением. Эти рамки с сетками сложены так, что образуют зигзагообразную линию. Сетки присоединяются к высоковольтному полюсу источника электрич. тока, а проволочные рамки — к заземленному полюсу того же источника. Ю. С.

11835 П. Центробежные сепараторы для очистки жидкостей. Болдрин (Centrifugal separators for the purification of liquids. Boldrin L.). Англ. пат. 699434, 4.11.53 [Abridgs. Specific. Invent., group 2, 292—293 (англ.)]

Сепаратор состоит (см. рис.) из вращающегося барабана *1* с осевым входом *2* для очищаемой жидкости, периферийной камеры *3* для улавливания твердых частиц, выходными отверстиями *4* для удаления тяжелых жидких загрязнений и осевого выхода *5* для очищ. жидкости. Очищаемая жидкость попадает внутрь барабана через окна *6*, проходя между перегородками *7* и отклоняясь отбойной пластиной *8* по направлению к периферийной камере, которая периодически освобождается



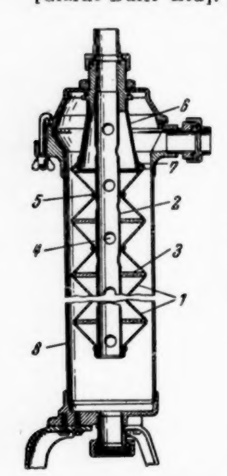
от уловленных твердых частиц открыванием люков *9*. Выходные отверстия *4* регулируются клапанами *10*, прикрепленными к элементам *11*, имеющим такую плотность, что они движутся вместе с внутренним граничным слоем тяжелых жидких загрязнений. Элементы *11* соединены связями *12*, *13*, *14* со скользящей муфтой *15*, могущей перекрывать окна *16*, останавливая поток очищ. жидкости через *5*, когда кол-во тяжелых жидких загрязнений в барабане становится слишком большим. Внутри *5* скользит нажимаемый пружиной поршень *17*, который под воздействием центробежного регулятора *18* открывает окна *16* при достижении барабаном заданного числа оборотов. Ю. С.

11836 П. Центробежный сепаратор. Лобел (Centrifugal separator. Loebel Frederick A.) [Cleaver-Brooks Co.]. Пат. США 2666499, 19.01.54

Центробежный сепаратор для пара, находящийся внутри паровой камеры, состоит (см. рис.) из вертикального закрытого сверху цилиндра *1* с конич. днищем. Цилиндр служит для отделения частичек воды от вращающегося потока пара, который создается при введении пара в цилиндр тангенциально

через ряд согнутых под прямым углом трубок *2*, расположенных вокруг цилиндра. Пар, освобожденный от частичек воды, уходит в выпускную трубу *3*, а вода стекает по трубке *4*. В. Р.

11837 П. Фильтр для жидкостей (Vaedskefilter) [Clarke-Built Ltd]. Дат. пат. 78817, 7.02.55



Мешочный фильтр для жидкостей, напр., молока и др., состоит из сложенного гармоникой мешка *1*, надетого на перфорированную трубу *2*. Растяжение стенок мешка производится надетыми на *2* круглыми шайбами *3*, разделяющими мешок на полости, сообщающиеся с внутренним пространством трубы через отверстия *4* в ее стенках. Между шайбами мешок притянут к трубе кольцами *5* из эластичного материала. Сверху мешок натягивается на борт конуса *6* и закрепляется посредством эластичного кольца *7*. Фильтр заключен в кожух *8*, в который подается суспензия. Фильтр отличается простотой конструкции и быстро разбирается; мешок фильтра также быстро промывается, что способствует проведению фильтрации в гигиенич. условиях. К. Г.

11838 П. Фильтр для улавливания катализаторной металлической пыли при газовых реакциях (Filteranordning for gjenvinning av kostbare metallpartikler som er utskilt fra katalysatorer under gassreaksjonsprosesser) [Baker and Co., Inc.]. Норв. пат. 82984, 11.01.54

Фильтр из теплостойких волокнистых материалов для улавливания катализаторной металлич. пыли, уносимой газами из реакционной камеры конвертера, состоит из закрытой с одного конца трубы с перфорированными стенками, установленной коаксиально в цилиндрич. кожухе, имеющем патрубки для входа и выхода газа. Стенки трубы покрыты теплостойкой фильтровальной тканью (асбестовой или стеклянной), облицованной металлич. сеткой. Труба своим открытым концом герметически соединяется с патрубком для входа газа. Фильтровальная ткань может быть заменена стеклянной ватой. Эффективность улавливания пыли достигает 65%. К. Г.

11839 П. Покровная лента для промывки осадка на фильтре. Вейнхольд (Tvättband för filter. Weinhold K.). Швед. пат. 146110, 13.07.54

Запатентована бесконечная покровная лента для промывки осадка на барабанном вакуум-фильтре, которая изготовлена из эластичного материала и разделена на ячейки, имеющие форму сот. К. Г.

11840 П. Аппарат для задержания твердых веществ, находящихся в жидкостях. Норделль (Appareil pour retenir les matières solides contenues dans les liquides. Nordell C. H.). Франц. пат. 1074672, 17.10.54 [Génie chim., 1955, 73, № 1, 19 (франц.)]

Жидкость пропускают через сетку или аналогичное устройство. Перед сеткой на некотором расстоянии находится барабан с насаженными на нем стержнями, которые при вращении сметают с отверстий сетки твердые частицы и удаляют их. Г. Р.

11841 П. Устройство для перемешивания и эмульгирования. Мюллер (Device for mixing stirring, emulsifying and pumping, and the acceleration of chemical and physical reactions by vibration. Müller Hans). Пат. США 2681798, 22.06.54

Аппарат (см. рис.) состоит из закрытого резервуара *1*, внутри которого вблизи от его днища расположен диск *2* с конич. отверстиями, связанный со штоком *3* вибратора *4*. Жидкость вводится по трубе *5*, выходное отверстие которой располагается у верхней плоскости *2*; *5* жестко связана с *3* и перемещается вместе с ним. При вибрации диска происходит интенсивная циркуляция жидкости через отверстия в нем и ее тщательное перемешивание. Ю. П.

К реф. 11841

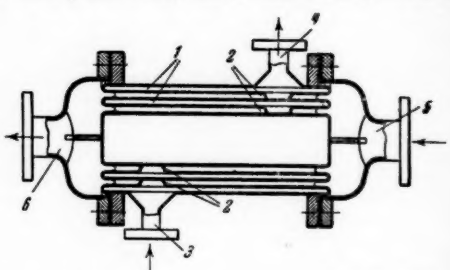
11842 П. Диспергирование газа в жидкости (Dispersing a gas in a liquid) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 153528, 22.10.53

Конструкция аппарата для контактирования газа и жидкости путем диспергирования газа в жидкости отличается наличием вращающейся камеры со спец. питающими трубками, расположенными тангенциально к поверхности камеры. Ю. П.

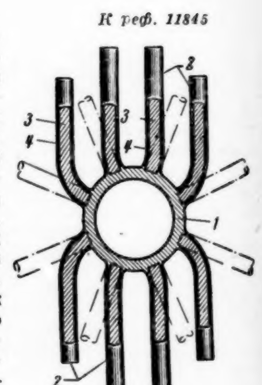
11843 П. Теплообменная система и способ ее работы. Кларк (Heat exchange system and method of operation. Clarke James S.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2697334, 21.12.54

Жидкость нагревается и частично испаряется в теплообменнике, откуда поступает в сепаратор, где отделяется образовавшийся пар, который направляется в перегреватель, где т-ра его повышается, а неиспаренная жидкость разбрызгивается в поток перегретого пара и там испаряется. Ю. П.

11844 П. Теплообменник с двустенным кожухом. Борглин (Värmeväxlare med dubbelväggiga mantlar. Borglin J. A.). Швед. пат. 142649, 27.10.53



К реф. 11845



Теплообменник (см. рис.) состоит из ряда коаксиальных, замкнутых цилиндров *1* одинаковой длины, последовательно соединенных патрубками *2* для прохода одной среды, поступающей через штуцер *3* и выходящей через *4*. Вторая среда поступает через штуцер *5*, проходит в промежутках между *1* и выводится через штуцер *6*. К. Г.

11845 П. Теплообменник с развитой поверхностью нагрева. Далин (Extended surface heat exchanger. Dalin D.). Австрал. пат. 156025, 29.04.54

Элемент теплообменника (см. рис.) представляет собой металлич. трубу *1*, к которой приварены ребра *2*. Каждое ребро состоит из теплопроводного сердечника *3* и тонкой металлич. листовой оболочки *4* с таким же коэфф. расширения, что и материал трубы *1*. Оболочка *4*, приваренная к стенке трубы в том же месте, что и сердечник ребра, противостоит коррозии и окислению. Э. Н.

11846 П. Трубчатые теплообменники (Tubular heat exchangers) [Green and Son, Ltd]. Англ. пат. 699581, 11.11.53 [Engineer, 1953, 196, № 5107, 791 (англ.)]

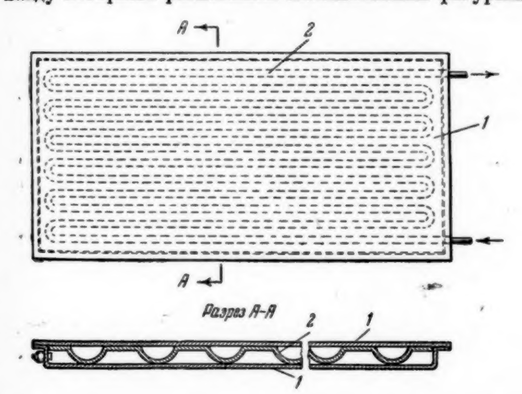
Предложена конструкция подвижной опоры для горизонтальных трубчатых теплообменников, допускающая перемещение одних элементов относительно других, обусловленное температурными деформациями. Ю. П.

11847 П. Теплообменник для охлаждения жидкостей. Ван-Влит (Heat exchanger for cooling fluids. Van Vliet Paul D.) [The Liquid Carbonic Corp.]. Пат. США 2681797, 22.06.54

По змеевику *1* протекает хладоагент (см. рис.). Змеевик *2* соприкасается своими витками с витками *1* и служит для предварительного охлаждения жидкости, которая поступает затем в сборник *3*. Из *3* жидкость поступает для последующего охлаждения в змеевик *4*, витки которого также соприкасаются с витками *1*. Ю. П.

11848 П. Охлаждаемые плиты (Cold plates) [Dole Refrigerating Co.]. Англ. пат. 707102, 14.04.54 [Mod. Refrig., 1954, 57, № 675, 233—234 (англ.)]

Плита (см. рис.) состоит из металлич. листов *1*, между которыми расположен штампованный фигурный



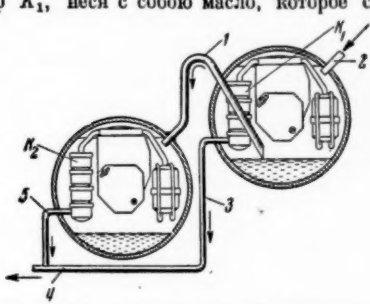
лист *2*, образующий каналы для прохода хладоагента и в то же время придающий плите жесткость. Ю. П.

11849 П. Способ охлаждения с применением сухого льда. Моррис (Method of refrigeration employing dry ice. Morris Nathan) [American Instrument Co., Inc.]. Канад. пат. 493322, 2.06.53

Предварительно осушенный воздух пропускается над поверхностью сухого льда, в результате чего воздух, охлаждаясь до т-ры ниже нуля, поступает в камеру. Ю. П.

11850 П. Холодильные компрессоры (Compressors for refrigerators) [General Electric Co.]. Англ. пат. 705999, 24.03.54 [Mod. Refrig., 1955, Lvii, № 674, 197—198 (англ.)]

Для выравнивания давления со стороны всасывания и поддержания определенного уровня масла в картерах двух параллельно работающих холодильных компрессоров (K_1 и K_2), расположенных на различной высоте, применена переточная трубка *1* (см. рис.). Пары хладоагента из общего испарителя поступают по трубе *2* в картер K_1, неся с собою масло, которое собирается



в нижней части картера. Часть паров засасывается K_1, сжимается и по трубе *3* направляется в магистраль *4*, ведущую к общему конденсатору. Остальные пары по *1* поступают в картер K_2, сжимаются и по трубе *5* направляются в *4*. В картере K_1 сепарируется почти все масло, поступающее с парами хладоагента из испарителя, вследствие чего уровень масла повышается, а входное отверстие *1* частично оказывается погруженным в масло, и пары хладоагента, направляющиеся по *1* в картер K_2, увлекают туда избыток масла; таким образом в картере K_1 уровень масла поддерживается постоянным. В случае внезапной остановки K_1 все масло, поступающее с парами хладоагента из испарителя, увлекается по *1* в картер K_2. В случае остановки K_2 уровень масла в картере K_1 повышается, и входное отверстие *1* оказывается под уровнем масла; при возобновлении работы K_2 избыток масла переходит по *1* в картер K_2, и автоматически устанавливается прежний уровень масла в картере K_1. Такая система приемлема и для большего числа параллельно работающих компрессоров. Ю. П.

11851 П. Устройство для кристаллизации солей. Кальтенбах (Dispositif de cristallisation de sels. Kaltenbach Roger). Франц. пат. 1056713, 2.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2742 (нем.)]

Р-ры солей перед вводом их в многокорпусную выпарную установку предварительно подогреваются в ряде теплообменников, обогреваемых вторичным паром, поступающим из корпусов выпарной установки. Выпариваемый р-р подводится в каждый из корпусов по трубе из эластичного каучука, вибрации которой препятствуют образованию осадков и отложений в выпарных аппаратах. Расход пара составляет 0,3 *кг* на 1 *кг* выпаренной воды. З. М.

11852 П. Метод непрерывного осаждения солей и растворимых в воде веществ из растворов выпариванием. Крейер (Verfahren zum kontinuierlichen Ausfällen von Salzen und wasserlöslichen Stoffen aus Lösungen mittels Verdampfen. Kreyer Edmund). Пат. ГФР 883141, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 13, 2974—2975 (нем.)]

Предложен метод непрерывного осаждения солей и растворимых в воде в-в из р-ров, при котором вместо открытого аппарата применяется аппарат, работающий под давлением, что дает возможность использовать образующийся вторичный пар. Предусмотрено, что рассол подается подогретым до т. кип. и очищ. от известковых образований. Конденсат в испаритель не возвращается или возвращается в незначительном кол-ве Э. К.

11853 П. Процесс испарения жидкости в тонком слое и аппарат для его осуществления. Бехтлер (Procédé d'évaporation en couche mince et évaporateur pour le mise en oeuvre de ce procédé. Bechtler H. C.). Франц. пат. 1074062, 1.10.54 [Gènie chim., 1955, **73**, № 2, 51 (франц.)]

Подлежащая испарению жидкость распределяется по внутренней поверхности цилиндрич. или конич. трубы (обогреваемой снаружи) с помощью ротора с лопастями, вытянутыми в осевом направлении. Образующиеся пары выводятся из средней части испарителя, а увлекаемые ими капельки неиспарившейся жидкости сепарируются лопастями ротора. Ю. П.

11854 П. Усовершенствование процесса ректификации и разделения летучих веществ. Тарьель (Perfectionnement apporté aux dispositifs de rectification et de séparation des corps volatils. Tariel L.) [Huiles, Goudrons and Derives]. Франц. пат. 1075128, 13.10.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 3, 82 (франц.)]

При ректификации многокомпонентных смесей, имеющей целью получение чистых компонентов или фракций различной летучести, предлагается применить ряд колонн, работающих при разных давлениях. Дефлегматор данной колонны служит испарителем следующей колонны, работающей при более низком давлении, в кубе которой жидкость кипит при т-ре более низкой, чем т-ра конденсации в дефлегматоре предшествующей колонны, и т. д. Ю. П.

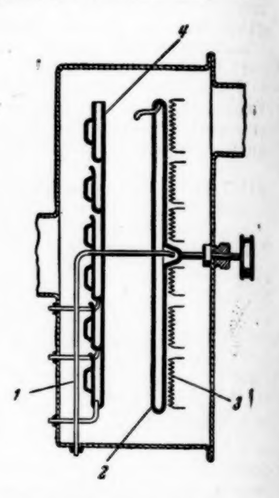
11855 П. Способ быстрого и экономичного пуска дистилляционных тарельчатых колонн. Марк (Dispositif pour la remise en marche rapide et économique des colonnes de distillation-rectification munies de plateaux vidables. Marc Florimond) [Soc. des Ets Barbet]. Франц. пат. 1052187, 21.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1156 (франц.)]

Холодную жидкость (ХЖ), скопившуюся в нижней части колонны после ее остановки, подают паровым инжектором на верхнюю тарелку. В то же время в колонне создают нормальное рабочее давление, подавая греющий пар выше уровня ХЖ. Т-ра жидкости при подаче ее на верхнюю тарелку при помощи инжектора несколько ниже т-ры кипения. Ю. П.

11856 П. Способ и аппарат для увеличения производительности вакуум-перегонных колонн. Гуала (Process and apparatus for increasing vacuum tower production. Guala John R.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2658863, 10.11.53

Предложены способ и аппарат (см. рис.) для увеличения производительности вакуум-перегонных колонн. Перегретое жидкое сырье поступает в зону испарения *1*, откуда пары направляются в зону фракционирования *2*, а неиспаренная жидкость поступает в зону исчерпывания *3*. Пары из *3* поступают непосредственно в верхнюю часть *2* по трубе *4*, в связи с чем перепад давления между *2* и *3* существенно уменьшается, что способствует более быстрому испарению жидкости в *3* при наличии в системе вакуума. Продукты фракционирования отводятся из верхней части колонны, а неиспаренная жидкость — из нижней части. Часть жидкого сырья подвергается рециркуляции, поступая в печь для перегрева продукта. Нижняя часть аппарата обогревается глухим паром. Н. К.

11857 П. Способ и аппарат для перегонки в вакууме. Хикман (Förfaringssätt för vakuumdestillation från rörliga ytor jämte härför avsedd apparat. Hickman K. C. D.) [Eastman Kodak Co.]. Швед. пат. 141969, 3.09.53



Жидкость по трубке *1* поступает в центральное углубление вращающегося диска *2* (см. рис.), по поверхности которого она распределяется тонким слоем. С поверхности *2*, обогреваемого электрич. спиралями *3*, происходит испарение, а на поверхности *4*, расположенной параллельно *2*,— конденсация паров. Отбор погонов производится с различных концентрич. зон *4*, на которых т-ра жидкости возрастает по мере удаления от центра. К. Г.

11858 П. Устройство для фракционирования жидкостей. Бауден, Кук (Device useful for the fractional distillation of liquids. Bowden C. H., Cooke E. V.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 712311, 21.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 2, i156—i157 (англ.)]

Устройство для фракционирования жидких смесей представляет собою горизонтальный цилиндрич. кожух, по оси которого проходит вал; на нем закреплены чередующиеся диски двух различных диаметров: одни диски имеют диаметр, близкий к внутреннему диаметру кожуха, другие — меньший. Большие диски имеют отверстия, размещенные около вала. В нижней части кожуха выполнены сегментные перегородки, образующие емкости для жидкости. В нижней части кожуха с одного из его концов имеется отверстие для поступления паров из куба, а в верхней части с противоположного конца — отверстие для выхода паров в конденсатор, а также устройство для возврата флегмы. При вращении вала диски смачиваются жидкостью, находящейся в нижней части кожуха, а пары, омывающие диски, взаимодействуют с пленкой жидкости. Аппарат характеризуется малыми гидравлич. сопротивлениями, низкой удерживающей способностью и высокой эффективностью при небольшой производительности. Пригоден для вакуумной дистилляции. Может работать периодически или непрерывно. Ю. П.

11859 П. Перегонный куб (Stills) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 691789, 20.05.53

Патентуется портативный двухступенчатый аппарат для дистилляции морской воды. Кипятильник первой ступени, представляющий собой камеру с устройством для поддержания постоянного уровня, обогревается при помощи топочных газов и работает при атмосферном давлении. Пары, образующиеся при кипении в кипятильнике первой ступени, конденсируются в змеевике, являющемся кипятильником второй ступени, которая работает при пониженном давлении. Пар, образующийся в кипятильнике второй ступени, конденсируется в конденсаторе-холодильнике, охлаждае

ном водой, поступающей на выпаривание. Дистиллат, получаемый в обеих ступенях аппарата, собирается в общую емкость. Вакуум во второй ступени создается при помощи ручного вакуум-насоса. В. К.

11860 П. **Аппарат для ректификации многокомпонентных смесей** (Dispositif pour la rectification de mélanges à plusieurs constituants) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1050849, 11.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 939 (франц.)]

В аппарате для ректификации многокомпонентных смесей испарение жидкости происходит на внутренней поверхности цилиндрич. трубы, обогреваемой снаружи. Растекание жидкости тонкой пленкой по поверхности нагрева происходит под воздействием ротора с лопастями, которые охлаждаются изнутри и служат поверхностями конденсации для образования флегмы. Ю. П.

11861 П. **Аппарат для фракционирования многокомпонентных смесей** (Appareil pour la distillation fractionnée des mélanges à plusieurs constituants) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1050900, 12.01.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 939 (франц.)]

В аппарате для фракционирования многокомпонентных смесей испарение жидкости происходит на внутренней поверхности цилиндрич. трубы, обогреваемой снаружи. Жидкость распределяется тонким слоем по поверхности под воздействием ротора, снабженного лопастями. Во внутренней части цилиндра выполнены каналы, ведущие к холодильникам, в которые направляются образующиеся пары. Ю. П.

11862 П. **Аппарат для хроматографической адсорбции с движением извлекающего раствора через регулирующий вентиль. Н о в а к** (Chromatographic adsorption apparatus with eluting solvent flow control valve. N o v a k L e o J.) [The Commonwealth Engineering Co.]. Пат. США 2708519, 17.05.55

Разделительный аппарат состоит из 2 полых, плотно прилегающих друг к другу цилиндров (Ц), из которых внутренний вращается. В стенках Ц имеются отверстия, периодически совпадающие при вращении внутреннего Ц. Извлекающий р-р поступает через отверстия из наружного во внутренний Ц, заполненный адсорбентом, в направлении, нормальном к оси аппарата, а материал, подлежащий разделению посредством адсорбции, перемещается вдоль оси аппарата. Б. С.

11863 П. **Отделение растворителя от твердых частиц при экстракции. Л е с л и** (Desolventizing of solvent-extracted solid particles. L e s l i e E u g e n e H.) [Blaw-Knox Co.]. Канад. пат. 504110, 6.07.54

Отделение р-рителя (I) от твердых частиц (II) осуществляется за счет выпаривания I перегретыми парами этого же I, циркулирующими в спец. аппарате (А). А представляет собой вытянутую камеру, в которой вращается шнек, обеспечивающий однообразное движение II в дисперсных условиях. Подаваемая смесь I и II нагревается через стенку отходящими парами чистого I и выпаривается в следующей зоне А за счет противоточной рециркуляции перегретых паров I. Рециркулирующие пары перегреваются, в спец. подогревателе. Степень перегрева контролируется т-рой уходящих частиц. Приведена схема установки и краткое описание применения этого А в произ-ве протеина. Л. Ю.

11864 П. **Сушка смоченных водой предметов** (Process for the drying of objects which are wet with water) [Wacker A.-G. für Elektrochemische Industrie A.]. Англ. пат. 715613, 15.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i368 (англ.)]

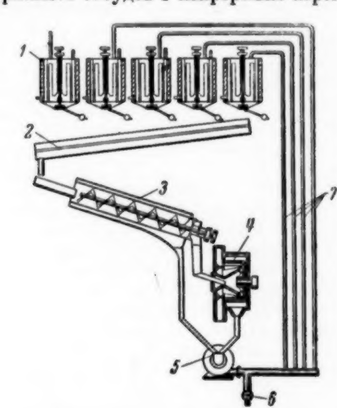
Патентуется метод осушки увлажненных предметов с помощью азеотропной перегонки. Металлич. изделие (или другой предмет) погружается в кипящий р-р небольшого кол-ва эмульгирующего агента—мерзолята (Na-соли гидролизованных сульфохлоридов парафина) в хлорированных углеводородах (тетра- или трихлорэтилене). В процессе кипячения вода удаляется азеотропной перегонкой с р-рителем, который затем регенерируется. Приведен пример обработки изделий по указанному методу. Н. К.

11865 П. **Способ сушки активированной и промытой отбельной земли** (Fremgangsmåde til tørring of med syre aktiveret og vasket blegejord) [The Fullers' Earth Union Ltd]. Дат. пат. 78895, 21.02.55

Способ сушки активированной (к-той) и промытой отбельной земли типа водн. силикатов отличается тем, что влажную или смоченную землю смешивают с водорастворимым р-рителем (метанолом, этанолом, изопропанолом или ацетоном) и р-рителем с водой не смешивающимся (хлорорганич. р-рителями, кипящими при 65—120°) и смесь р-рителей и воды отгоняют при нормальном или пониженном давлении. К. Г.

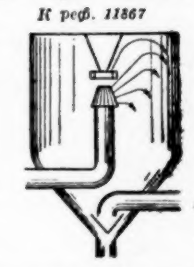
11866 П. **Способ и аппарат для обезвоживания вымораживанием. У э н з е л б е р г е р** (Method and apparatus for dehydration of liquids by freezing. W e n z e l b e r g e r E l w o o d P a u l) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2676469, 27.04.54

Метод осуществляется в ряде охлаждаемых сосудов *1* с мешалками (см. рис.), где происходит образование льда; содержимое сосудов *1* непрерывно перемешивается.



Периодически производится разгрузка сосудов *1* в наклонный желоб *2*, откуда смесь жидкости и льда поступает в барабанное сито-шнек *3*, где отделяется основная часть жидкости ото льда. Лед с некоторым кол-вом жидкости направляется в центрифугу *4*, где происходит отделение жидкости. Жидкость из *3* и *4* поступает в насос *5*, откуда она распределяется по двум направлениям: часть выводится как продукт через вентиль *6*, а часть возвращается по трубам *7* в сосуды *1* для создания в них требуемого содержания воды. Ю. П.

К реф. 11867



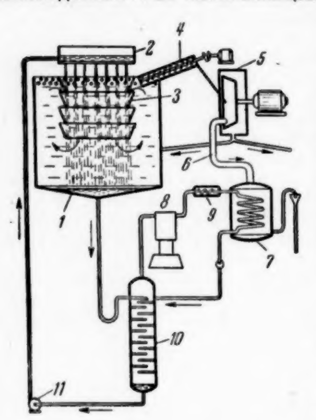
11867 П. **Способ и аппарат для сушки, концентрирования или кристаллизации жидкостей. Н ю р о п** (Sätt vid torkning, koncentrering eller kristallisering av flytande material, samt anordning för sättets utförande. N y r o p J. E.) [Niro Atomizer]. Швед. пат. 143237, 15.12.53

Способ сушки, концентрирования или кристаллизации жидкостей распылением в горизонтальном направ-

лении в верхней части камеры аппарата, в которую вводят высушивающие газы, отличается тем, что поток газов направляют по газоходу в верхнюю часть камеры, как показано на рис. К. Г.

11868 П. Способ концентрирования растворов вымораживанием. Арель (Sätt vid koncentrering av någon komponent i ett vätskeformigt system genom utfrysning. Ahrel P. J. I.). Швед. пат. 141228, 21.07.53

Способ концентрирования р-ров вымораживанием охлажденной и не смешивающейся с р-рами жидкостью отличается тем, что в качестве такой жидкости применяют охлажденную Hg. Р-р (см. рис.) охлаждают в баке *1* посредством Hg, стекающей из распределительного бачка *2*. Струи Hg при движении внутри установленных в *1* кольцевых конич. перегородок *3* оказывают инжектирующее действие, вызывающее перемешивание охлаждаемого р-ра. Мелкокристаллич. лед отбирают с поверхности р-ра шнеком *4*, передающим лед на горизонтальную центрифугу *5*. Р-р, отделенный центрифугой, либо возвращается в *1*, либо отводится на дальнейшую переработку, а лед по широкой трубе *6* передается в змеевиковый холодильник *7*, в котором сжижается хладоагент, сжатый компрессором *8*. Сжиженный хладоагент поступает в холодильник смешения *10*, охлаждает Hg, которую насос *11* перекачивает в *2*, и через компрессор *8* и теплообменник *9* возвращается в цикл. При описанной системе используется теплота плавления льда, образовавшегося при вымораживании р-ра. К. Г.

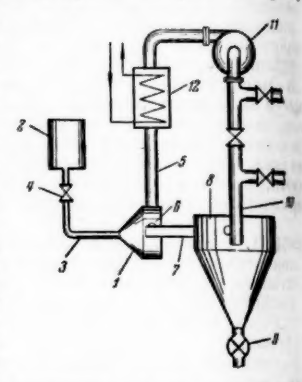


11869 П. Обезвоживание жидкостей. Шерман (Dehydration of liquids. Sherman Vernon W.) [Federal Telephone and Radio Corp.]. Канад. пат. 490773, 24.02.53

Конструкция аппарата для удаления влаги с помощью ВЧ-токов отличается тем, что два полых барабана (Б), на которых осуществляется обезвоживание материала, смонтированы в кожухе, в котором поддерживается давление ниже атмосферного. Через полые валы в Б подается обогревающий пар. Осушаемый материал подается на Б и нагревается на их поверхности. Б изготовлены из материала с малым электрич. сопротивлением, заземлены и вращаются в противоположных направлениях мотором, расположенным вне кожуха. На некотором расстоянии от Б на изоляторах укреплены два электрода, присоединенные к катушке ВЧ-генератора так, что между электродами и соответствующими Б образуется электростатич. ВЧ поле, воздействующее на осушаемый материал, находящийся на поверхности Б. А. Р.

11870 П. Способ и аппарат для проведения химического или физического взаимодействия (Fremgangsmåde og apparat til udførelse af en kemisk eller fysisk reaktion) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Дат. пат. 78576, 13.12.54

Запатентован способ проведения хим. р-ции или физ. взаимодействия между газом и жидкостью (или тонкоизмельченным твердым телом), в результате чего получается порошкообразный продукт, или способ проведения сушки порошков, р-ров, суспензий и эмульсий диспергированием материала в газах и выделения из них готового продукта, отличающийся проведением р-ций или процессов в вихревом потоке газа, из которого выделяют готовый продукт. Аппарат (см. рис.) для проведения перечисленных процессов состоит из вихревой камеры *1*, в которую материал поступает из резервуара *2* по всасывающей трубе *3*, снабженной регулирующим вентилем *4*. Вихревой поток в *1* создается горячим воздухом, нагнетаемым по трубе *5* и входящим в камеру тангенциально через отверстие *6*. Продукт р-ции или сушки выносится потоком газа в тонкодиспергированном виде и по трубе *7* поступает тангенциально в циклон *8*. Осажденный продукт удаляется из циклона через затвор *9*. Газ по трубе *10* засасывается эксгаустером *11* и возвращается в *1* через калорифер *12*. *3* может быть сделана подвижной в осевом направлении и вводиться в *1* на некоторую длину, значительно меньшую высоты камеры. Для подачи твердых материалов в *1* в *3* может быть установлен шнек, перемещающийся вместе с *3*, что позволяет регулировать расстояние между впускным и выпускным отверстиями *1*. К. Г.

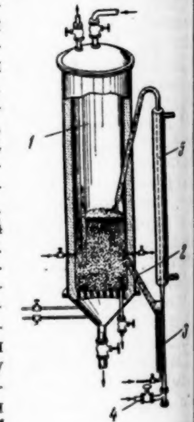


11871 П. Способ и аппарат для газовой реакции (Procédé et appareil de mise en contact des réactifs fluides) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1029785, 8.06.53 [Chaleur et ind., 1954, 35, № 342, 9D (франц.)]

Контактный аппарат для газовой р-ции в присутствии твердого неподвижного катализатора состоит из вертикальной камеры, представляющей собой «элемент» батареи, которая имеет на несколько элементов общие резервуары теплоносителя. Каждый элемент состоит из цилиндрич. кожуха, в котором внизу и вверху имеются свободные объемы, соединенные трубками, закрепленными в трубных решетках. Через трубки с находящимся в них катализатором циркулируют реагирующие газы, а в межтрубном пространстве противотоком — жидкий теплоноситель. Приведен пример применения данного способа к различным процессам: синтезу углеводородов из CO и H_2, гидрогенизации и др. Г. Р.

11872 П. Перемещение псевдоожиженного материала. Лаппл, Беме (Handling pulverulent materials. Lapple Walter C., Behme Hermann W.) [The Dorr Co.]. Пат. США 2684890, 27.07.54

Реакционный аппарат *1* (см. рис.), содержащий твердый материал в псевдоожиженном состоянии, снабжен устройством для непрерывного вывода взвеси и обработки материала. Взвесь отводится из реактора по трубе *2* в камеру *3*, снабженную внутренней стенкой с отверстиями, образующими в камере канал, куда через *4*



подается газ, осуществляющий перемещение материала в верхнюю зону реактора через теплообменник 5 А. Р.

11873 П. Способ подачи жидкого хлора. Шин (Feeding liquid chlorine. Sheen Robert T.) [Milton Roy Co., Chestnut Hill]. Пат. США 2678541, 18.05.54

Патентуется процесс подачи жидкого Cl_2 при помощи насоса-дозировщика, работающего по принципу вытеснения. Cl_2 подается под давлением, бо́льшим давления его паров при данной т-ре, причем при подаче Cl_2 в жидком виде достигается более точная дозировка, чем при подаче газообразного Cl_2. Затем снижают давление Cl_2 до давления, меньшего упругости пара Cl_2 при данной т-ре и распределяют Cl_2 в среде, которая подвергается обработке в газообразном состоянии при давлении ниже давления пара Cl_2 при данной т-ре. З. Л.

11874 П. Обнаружение течи в сосудах для сжатого газа. Мартин, Смарт (Detection of leaks in vessels intended to be gas tight. Martin A. E., Smart J.) [Parsons and Co., Ltd, C. A.]. Англ. пат. 702622, 20.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 7, ii 2 (англ.)]

Рекомендуется для обнаружения течи в сосуде заполнять последний смесью воздуха с NO. Утечка NO обнаруживается ИК-газоанализатором. Л. Р.

См. также: Процессы: гидродинамич. 9552, 10269, 10557, 11357; тепловые 10423, 10425, 11475; механич. 11483, 11488, 11908; массопередачи 9324, 10231, 10232. Др. вопр. 11487

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

11875. Измерительная техника. Науман (Meßtechnik. Naumann A.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, **7**, № 4, 188—190 (нем.)

Обзор новых приборов и методов измерения для производственных целей. Применение горизонтальной растяжки в магнито-электрич. приборах повысило их прочность и эксплуатационные качества. Новым средством контроля процессов является производственное телевидение, которое применяется на ряде предприятий для контроля пламени в топках, дыма из трубы, выпуска шлака и т. п. Для измерения т-ры появился новый радиационный низкотемпературный пирометр, позволяющий измерять т-ру от 0° с запаздыванием показаний от 2 до 3 сек. Металлокерамич. защитные чехлы для термопар дали положительные результаты при измерении т-ры расплавленного металла. Разработка миниатюрных термометров сопротивления (диам. 1,5 *мм*) позволила уменьшить в 2—4 раза их запаздывание. Магнитные газоанализаторы, основанные на принципе термомагнитной конвекции, широко применяются в пром-сти для контроля следов O_2 в газах (шкала 0—1%) и чистоты O_2 (шкала 90—100% O_2). Контроль водородного охлаждения генераторов осуществляется термокондуктометрич. газоанализаторами. Для ИК-анализа газов, жидкостей и твердых тел применяют приборы со спектральным разложением света и без разложения. В первых приборах автоматически за несколько минут регистрируется полный спектр. В приборах без спектрального разложения используется также новый принцип с тремя оптич. каналами. Старые газоанализаторы «УРАС» усовершенствованы установкой усилителя с отрицательной обратной связью и фазочувствительного выпрямителя, что значительно повысило их помехоустойчивость. Для измерения расхода жидкостей разработаны двойные сопла, которые обладают очень малой потерей давления. Выпускается электромагнитный расходомер для пульпы и жидких металлов. Измерение пульсирующих газовых потоков рекомендуется производить методом добавки в газовый поток небольшого кол-ва CO и измерением конц-ии последнего ИК-газоанализатором. Результаты измерений по этому методу не зависят от характера газового потока, пульсаций и формы трубопровода. Разработаны новые кольцевые весы с силовой компенсацией и извлечением корня, не имеющие рычагов и промежуточных передач, вследствие чего эти приборы обладают малым гистерезисом. Измерение уровней жидкости в закрытых резервуарах производится методами поглощения радиоактивного излучения и ультразвуковыми методами. Библ. 31 назв. И. И.

11876. Электронный мультископ.— (Multiscope électronique.—), Mesures et contrôle industr., 1954, **19**, № 11, 837, 839, 841 (франц.)

Описан прибор для одновременного контроля до 50 различных параметров (механич., тепловых, электрич.). На экране катодной трубки прибора диам. 120 *мм* контролируемые величины воспроизводятся в виде светящихся вертикальных линий. Подключение датчиков к измерительному мосту прибора производится поочередно через коммутатор. Время переключения 0,5 сек. а изображение сохраняется в течение 10 сек. А. Н.

11877. Первая международная выставка приборов в США.— (ISA show reveals new trends.—), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 11, 1723—1725 (англ.)

Краткий обзор первой международной выставки приборов в Филадельфии (сентябрь 1954 г.), в которой участвовало 499 экспонентов. И. И.

11878. Мембранный предохранитель кислотного манометра. Сомова З. Н., Шапатковский Н. П., Гидролизная пром-сть СССР, 1954, № 4, 23

Для удлинения срока службы кислотных манометров предлагается предохранение пружины манометров с помощью промежуточной жидкости (глицерин). Разделительная мембрана выполнена из спец. резины. При контрольном испытании погрешность показаний оказалась незначительной. Приводится чертеж предохранителя. Ю. П.

11879. Применение радиоактивных измерителей плотности для измерения и регулирования в производстве. Омарт, Кук (Applications of radioactive density gaging to process measurement and control. Ohmart Philip E., Cook H. L., Jr), ISA Journal, 1955, **2**, № 1, 16—21 (англ.)

Измерители плотности с использованием поглощения радиоактивного излучения широко используются в производственных условиях для контроля и регулирования уровня и уд. веса жидкостей, сыпучих материалов и пульп, а также для определения границ двух жидкостей или границы жидкости и твердого тела. Показания радиоактивного измерителя плотности зависят не только от плотности измеряемой среды, но и от ее состава, а также от типа источника излучения. В качестве детектора радиации разработана спец. ячейка (Я), состоящая из двух электрохимически разнородных электродов, помещенных в газ. Под действием радиации газ в Я ионизируется и под действием разности потенциалов между электродами, при замыкании внешней цепи Я, через нее протекает ток, пропорциональный интенсивности излучения. Хотя действие Я в основном похоже на действие обычных счетчиков, однако отсутствие источника высокого напряжения выгодно отличает Я. Так как напряжение, генерируемое Я, составляет ~ 1 *в* отношение уровня шумов к полезному сигналу для Я значительно ниже, чем для счетчиков. Кроме того, требования к качеству изоляции

для Я в 50 раз ниже. Для измерения и регулирования больших значений уровня Я сделаны в виде свинчивающихся трубчатых элементов. Блок из 5 таких элементов обеспечивает непрерывное измерение уровня до 900 *мм.* Для подавления нуля шкалы, что особенно важно при измерении уд. веса, применяется спец. компенсирующая Я со встроенным в нее источником излучения. При одинаковых материалах источников, основного и компенсационного, можно исключить влияние уменьшения интенсивности излучения во времени. Приведены принципиальные схемы измерения и примерные калибровочные кривые приборов. И. И.

11880. Автоматические весы для вязких жидкостей. Райс (Automatická váha na viskosní tekutiny. Rais K.), Listy cukrovarn., 1955, **71**, № 5, 111—112 (чеш.)

Автоматические весы для отвешивания порций патоки, представляющие собой два сосуда, с распределительной клапанной системой, обеспечивающей попеременное заполнение до определенного веса сосудов патокой и их опорожнение. Вес одной порции 200 *кг*, точность взвешивания 0,25—0,5%, продолжительность одного взвешивания от 35 до 70 сек. в зависимости от т-ры патоки. Е. С.

11881. Автоматическое взвешивание емкостей. Опеншоу (Automatic tank weighing. Openshaw J. A.), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 11, 1807 (англ.)

Для непрерывного учета кол-ва жидкого фреона в танках применены датчики давления с проволочными тензометрами. Цилиндрич. горизонтально расположенный танк одной стороной укреплен на качающейся опоре, а другая сторона опирается на два датчика. Вес самого танка и металлоконструкций учитывается соответствующим сдвигом нулевой точки прибора, который градуирован в *кг* жидкого фреона. Цена деления прибора 450 *кг*. Точность измерения 0,5%. Этими приборами контролируется заполнение банок фреоном. Заполнение производится на конвейере со скоростью 120 банок в 1 мин. при — 34°. Так как банки заделываются через несколько секунд после заполнения, потери фреона незначительны. И. И.

11882. Расходомеры ротационно-шунтового типа. Кэрнс (Rotary shunt type flow meters. Cairns G.), Canad. Chem. Process., 1954, **38**, № 13, 80—81 (англ.)

Расходомеры ротационно-шунтового (байпасного) типа являются одним из простых средств измерения расхода жидкостей и газов. Принцип работы прибора (П) следующий. Протекающий через П поток сужается диафрагмой с отверстием определенного диаметра. Благодаря перепаду давления, созданному диафрагмой, некоторая часть потока направляется через два сопла в байпасную линию. Эти сопла, расположенные диаметрально противоположно одно другому, направляют пропорциональную часть потока в небольшую турбинку. Нижний конец оси ротора турбинки соединен с редуктором, от которого вращение передается на регистрирующий механизм через бессальниковую магнитную муфту Благодаря демпфированию, этот П пригоден для измерения расхода при пульсирующем потоке. Он способен выносить временные перегрузки до 100% и дает точные показания при перегрузках до 50% для любого тарировочного диапазона. Расходомеры ротационно-байпасного типа изготовляются для трубопроводов в 50, 75 и 100 *мм.* Они могут также применяться в трубопроводах любого большего диаметра, но при этом расходомер устанавливается на байпасной линии малого диаметра, охватывающей диафрагму, установленную на трубопроводе большого диаметра. П измеряет часть потока, но он оттарирован таким образом, что показывает полный расход среды, протекающей по магистрали. Описанный П может измерять расходы любой величины. Каждый расходомер тарируется индивидуально на з-де-изготовителе. Приведена схема тарировочной установки и дана краткая теория байпасного расходомера. К. Ш.

11883. Измерение расхода воды круглой диафрагмой, установленной на конце трубопровода.— (Measurement of water by circular orifice at end of discharge pipe.—), Water and Sewage Works, 1953, **100**, № 5, R-61 (англ.)

Определение расхода воды, вытекающей из открытого трубопровода, производится с помощью плоской диафрагмы, смонтированной на конце горизонтального участка трубы, длиной ⩾ 8 ее диаметров. При истечении воды в атмосферу дифференциальный манометр может быть заменен вертикальной стеклянной трубкой с делениями. Приведена номограмма для определения расхода воды от 57 *л/мин* до 15 200 *л/мин* в трубопроводах, диам. 100—300 *мм.* А. Р.

11884. Автоматический ареометр. Брозяк (Automatyczny briksomierz pływakowy. Brodziak Czeslaw), Gaz. cukrown., 1955, **57**, № 1, 2, 3, 26—27 (польск.)

Описана конструкция автоматич. поплавкового ареометра (бриксометра) для определения плотности сахарного сока. Прибор состоит из резервуара, цилиндрич. поплавка с металлич. стержнем, заканчивающимся указывающей стрелкой, и устройства для электрич. передачи показаний ареометра на расстояние. Шкала в градусах Брикса. Б. К.

11885. Исправления к статье «Конструирование термометров на термосопротивлениях». Мак-Лин (Correction. McLean J. A.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 1, 40 (англ.)

К РЖХим, 1955, 34837.

11886. Применение теплопередачи для анализа газовых смесей. Гилли (Wärmeübergang als Meßprinzip bei der Bestimmung von Gemischanteilen in Gasen. Gilli Paul), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1955, **7**, № 7, 308—309 (нем.)

Обычно для анализа газов используют разницу в коэфф. теплопроводности газовых компонентов. Предлагается новый метод, в котором используется разность коэфф. теплопередачи составных частей газовой смеси. При анализе газа на содержание CO_2 эффект от изменения теплопередачи больше, чем от изменения теплопроводности и направлен в другую сторону. При повышении т-ры газа эффект от изменения теплопередачи возрастает. Так как при использовании нового метода можно значительно увеличить расход газа через измерительную ячейку, то значительно уменьшается запаздывание показаний прибора. Новый прибор состоит из трех труб, обогреваемых снаружи электрич. током. Сдвоенная газодувка продувает через две трубы воздух, а через третью—исследуемый газ. Эта труба охлаждается пропорционально содержанию в газе CO_2. Разность температурных удлинений труб (с воздухом и с исследуемым газом) передается через рычажную передачу перу регистратора. На этом же принципе основан опытный образец прибора для определения содержания водяных паров в воздухе. Основные достоинства прибора: быстродействие, большие перестановочные усилия и простота конструкции. И. И.

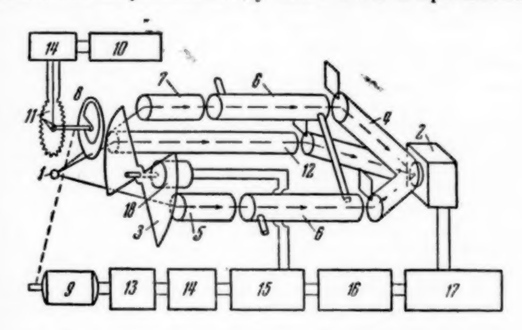
11887. Эталон черного тела. Маркус (A blackbody standard. Marcus Norman), Instruments and Automat., 1955, **28**, № 3, 436—438 (англ.)

Для радиационной пирометрии и ИК-спектрометрии требуется стандартный источник тепловой радиации, воспроизводимый, стабильный во времени, лучистая энергия которого поддается расчету по т-ре. Для этих целей разработан эталон черного тела, т. е. источник излучения с характеристикой, весьма близкой к абсо-

лютно черному телу. Прибор состоит из цилиндрич. медного блока, в котором расточено конич. углубление (угол конуса 15°). Блок обогревается обмоткой из нихрома и помещается внутри термоизолированного корпуса. Между термоизоляцией и блоком находится полированный экран для уменьшения потерь тепла. Внутри конус оксидирован. С помощью электронного терморегулятора т-ра блока поддерживается постоянной в пределах от комнатной до 350° с точностью ± 0,2°. Т-ра блока может быть определена по градуированной шкале терморегулятора. В приборе предусмотрено вращающееся зеркало для прерывания излучения или для периодич. переключения луча для сравнивания излучения стандартного источника с испытуемым. Прибор может применяться для калибровки радиационных пирометров, приемников ИК-излучения и для ИК-спектроскопии. И. И.

11888. Настройка селективности бездисперсного инфракрасного анализатора. Вудхалл, Сиглер, Собков (Sensitizing nondispersive infrared analyzer. Woodhull Elliot H., Siegler E. H., Sobcov Harold), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 7, 1396—1400 (англ.)

Описана настройка селективности бездисперсного трехлучевого ИК-анализатора типа «Три-Нон» фирмы Перкин Элмер. На рисунке показаны: источник света *1*, селективный приемник излучения *2* и три канала прохождения излучения между источником и приемником



через камеры *5 — 6*, *12* и *7 — 6*. Механич. прерыватель *3* устроен так, что *2* получает попеременно излучение, прошедшее через камеры *7 — 6* и сумму излучений, прошедших через *5 — 6* и *12*. При равенстве обоих сигналов электрич. сигнал на выходе *2* равен нулю. Для придания прибору селективной чувствительности к анализируемому компоненту газовой смеси, при наличии в последней мешающих компонент, необходимо: 1) заполнить приемник искомым газом, что повышает чувствительность приемника к последнему; 2) заполнить фильтровые камеры *4* смесью балластных газов, имеющих перекрытие спектральных характеристик с искомым газом (мешающие газы); 3) заполнить *5* искомым газом для отфильтровывания значительной части излучения в той области, к которой чувствителен *2*. В результате возникает неравенство излучений, попадающих в *2* через *5 — 6* и *7 — 6*. При наличии в анализируемой смеси, протекающей через измерительные кюветы *6*, искомого газа это неравенство уменьшается, так как искомый газ поглощает больше лучистой энергии из *5 — 6*, чем из *7 — 6*. Кроме того, нужно заполнить *7* соответствующей смесью мешающих газов для снижения практически до нуля чувствительности прибора к этим газам Камера *12* служит для балансировки излучений, достигающих *2*, т. е. при наличии сигнала на выходе *2* заслонка *8* вращается балансирным мотором *9*, изменяя интенсивность излучения, проходящего через *12* так, чтобы получить нулевой сигнал на выходе *2*. Положение *8* является мерой конц-ии искомого газа в анализируемой смеси и передается на вторичный прибор *10* через фильтр *14* при помощи реохорда *11*. Управление балансирным мотором от приемника излучения осуществляется электронной схемой, состоящей из предварительного усилителя *17*, усилителя *16*, фазочувствительного выпрямителя *15*, фильтра *14* и усилителя мощности *13*. Для уменьшения влияния изменений спектральной характеристики *1* камера *12* заполняется примерно такой же газовой смесью, как и *7*. Выбор заполнения камер и материала окон производится на основании анализа спектров поглощения всех компонент анализируемой газовой смеси. Приведен пример настройки прибора для измерения содержания этилена в газе (40—80%) в присутствии C_2H_6 (10—30%), CH_4 (10—20%) и CO_2 (0—10%). И. И.

11889. Три типа газоанализаторов: термохимический, электрохимический и барботажный.— (Thermoflux, elettroflux, bulliflux.—), Misure e regolaz., 1955, **3**, № 1, 36 (итал.)

Описаны принципиальные схемы электрич. газоанализаторов, принцип действия которых основан на изменении электрич. параметров рабочей жидкости газоанализатора, абсорбирующей определяемый компонент По способу действия газоанализаторы делятся на три типа. 1. Термохимич. Используется тепловой эффект р-ции абсорбции. Каждой конц-ии газа, абсорбированного жидкостью, соответствует определенная величина теплоты абсорбции. Применяется для анализа 0—0,05% O_2; 0—0,25 *г/м³* H_2S и 0—5 *г/м³* H_2O. 2. Электрохимич. Используется эффект изменения электропроводности жидкости с изменением конц-ии абсорбированного в ней определяемого компонента. Применяется для анализа 0—0,005% O_2, 0—0,1 *г/м³* H_2O, 0,0005 *г/м³* H_2S, 0—0,005 *г/м³* SO_2, 0—0,05 *г/м³* NH_3 и 0—0,2 *г/м³* CO_2. 3. Барботажный. Основная часть подлежащего определению газа абсорбируется жидкостью, а остальная часть его барботируется через жидкость, помещенную в капиллярном сужении, что вызывает прерывание тока в цепи, включающей капилляр. В качестве элемента сравнения применяется аналогичный капилляр, в котором не производится барботирование. В цепь обоих капилляров включены сопротивления, входящие в дифференциальную измерительную схему. Э. д. с., возникающая при нагревании этих сопротивлений проходящим электрич. током, пропорциональна конц-ии недоабсорбированного остатка газа. А. Н.

11890. Простое присоединение регистратора к спектрофотометру Бекмана. Нильсен (Simple recording attachment for a Beckman DU spectrophotometer. Nielsen Sigurd Olaf), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 516—517 (англ.)

Описывается способ присоединения электронного автоматич. потенциометра к усилителю постоянного тока спектрофотометра. Напряжение с выхода усилителя подается на вход электронного потенциометра, но реохорд последнего включен во входную цепь усилителя и компенсирует ток фотоэлемента. Этим обеспечивается линейная зависимость перемещения пера от фототока. Не вводя стабилизирующих средств и ограничиваясь снижением усиления, можно было получить точность записи порядка 1%. Приводится схема и некоторые характеристики. В. Р.

11891. Автоматическое определение запыленности дымовых газов вращающихся печей. Краюшкин И. Ф., Мазуров Д. Я., Цемент, 1955, № 4, 24—25

Сообщается о новом автоматич. пылемере для непрерывного контроля запыленности дымовых газов. Контроль с целью нормализации и сокращения уноса пыли

должен способствовать экономии сырья и топлива на цементных з-дах. Принцип работы прибора основан на изменении сопротивления фотоэлемента в зависимости от его освещенности. Световой поток, излучаемый лампой, пройдя линзу, пересекает газоход по трубе-камере перпендикулярно к пылегазовому потоку и падает на фотоэлемент, включенный в схему электронного балансного усилителя. В качестве вторичного прибора может использоваться профильный указывающий гальванометр со шкалой 0—200 *μа*. Градуировка пылемера индивидуальна, так как его показания зависят как от состава дымовых газов (особенно CO_2 и H_2O), так и от дисперсности пыли. М. Л.

11892. **Магнитный газоанализатор для определения концентрации кислорода. Медлок** (Le dosage magnetique de l'oxygene. Medlock R. S.), Mesures et contrôle industr., 1954, 19, № 201, 119—123 (франц.)

Подробно описана конструкция магнитного газоанализатора на O_2 фирмы Kent, основанного на принципе термомагнитной конвекции, и рассмотрены факторы, влияющие на его работу. Выведена расчетная ф-ла, выражающая зависимость показаний прибора от магнитной восприимчивости, т-ры газа, его расхода, вязкости, плотности и теплоемкости, сопротивлений плеч моста, напряженности магнитного поля и т. п. Приведенный расчет показывает, что чувствительность описываемого прибора в три раза ниже максим., теоретически возможной при максим. т-ре нагрева. А. Н.

11893. **Автоматические анализаторы дымовых газов и их значение для экономичного ведения процесса сжигания топлива. Кепка** (Automatické analysátory kouřových plynů a jejich význam pro hospodárne spalování. Kepka V.), Energetika (Praha), 1955, 5, № 4, 144—148 (чеш.)

Рассматривается значение автоматич. анализа дымовых газов для экономичного ведения процесса горения и описываются термокондуктометрич. газоанализатор CO_2 и термохим. газоанализатор $CO + H_2$. Е. С.

11894. **Электродные системы для промышленного измерения pH. Дворжак** (Elektrodové soustavy pro dlouhodobá průmyslová měření pH. Dvořák Karel), Chem. průmysl, 1955, 5, № 5, 204—206 (чеш.)

Описание конструкций электродных систем для измерения pH. Е. С.

11895. **Компрессионный гигрометр. Применение нового метода для измерения относительной влажности. Брейди, Брейлсфорд** (The compression hygrometer; application of a new technique for the measurement of relative humidity. Brady James M., Brailsford H. D.), ISA Journal, 1955, 2, № 1, 22—23 (англ.)

Описывается макет прибора для определения относительной влажности газов. Прибор основан на понижении точки росы газа при его сжатии при постоянной т-ре. Прибор работает периодически с продолжительностью цикла 1 мин. Исследуемый газ засасывается поршнем и сжимается до конденсации влаги. Давление газа в момент выпадания росы определяется по положению поршня, а появление росы — по помутнению зеркала, помещенного внутри цилиндра. Помутнение зеркала с помощью электронного фотореле фиксирует положение стрелки прибора, вследствие чего стрелка устанавливается против соответствующего данной влажности деления шкалы. Испытания макета прибора показали, что по этому методу может быть изготовлен прибор, удовлетворяющий требуемой точности измерения относительной влажности. И. И.

11896. **Дешевые регуляторы. Уэст** (Do you know your basic low-cost controllers? West R. R.), Instruments and Automat, 1955, 28, № 2, 280—284 (англ.)

Описываются различные типы простых дешевых регуляторов т-ры, давления, уровня жидкости, перепада. Они могут использоваться в комбинации с указывающими и записывающими приборами. Описывается действие различного рода реле: усредняющего, реверсирующего, избирающего, реле преобразующего непрерывное изменение давления на входе в максим. или миним. давление на выходе. Г. М.

11897. **Электронный регулятор технологических процессов. Джоуор** (An electronic process controller. Jawor T. B.), Power and Works Engng, 1955, 50, № 585, 93—97 (англ.)

Описывается электронный регулятор фирмы Evershed and Vignoles Ltd (Канада), построенный по принципу компенсации моментов и имеющий пропорциональное, интегральное и дифференциальное действие. Регулятор имеет три каскада усиления постоянного тока с отдельными источниками питания, каждый из которых охвачен сильной отрицательной обратной связью с механич. и фотоэлектрич. звеньями, обеспечивающей заданное соотношение входного и выходного токов. Электрич. величиной, соответствующей регулируемому параметру, является ток, изменяющийся от 0 до 30 *ма*. Первый каскад является контактно-электронным компенсатором. Он дает выходной ток, точно соответствующий входному моменту датчика. Этот ток сравнивается с током-заданием, и разность поступает на второй каскад, являющийся фотоэлектронным компенсатором. Выходной ток его в определенное число раз больше или меньше входного, в зависимости от установки дифференциального шунта диапазона пропорциональности (2—600%). Третий каскад также является фотоэлектронным компенсатором. В цепь управляющей сетки лампы третьего каскада включено фотоэлектронное интегрирующее устройство, дающее время интегрального действия 0,2—60 мин. Изменением накала освещающей лампочки, и здесь же вводится с помощью ячейки RC дифференциальное действие с временем 0—10 мин. Выходной ток третьего каскада передается на электропневматич. преобразователь, также работающий на принципе компенсации моментов, управляющий мембранным регулирующим клапаном. Имеется переключение на ручное управление. В. Р.

11898. **Простой автоматический регулятор напряжения, используемый в качестве источника питания при регулировании температуры печи. Такэути, Омати, Морисава** (炉温値制御に併用した自動電壓調整器について. 竹内伯昭，大町齊，森沢一榮)，電氣試驗所彙報， Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1955, 19, № 1 34—39 (япон.; резюме англ.)

Описывается регулятор напряжения мощностью 5 *ква*. Нагрузка включена через вольтодобавочный трансформатор, последовательно с первичной обмоткой которого включен дроссель насыщения с шунтирующим конденсатором. Дроссель управляется через двухкаскадный магнитный усилитель, на вход которого подается выпрямленный ток разбаланса мостовой схемы из линейных и нелинейных сопротивлений, питающейся переменным напряжением с зажимов нагрузки. Свойства регулятора: прочность, большой срок службы, независимость от частоты, постоянная времени 3—5 сек. Дана схема и характеристики. В. Р.

11899. **Применение регулятора с подвижной катушкой для регулирования производственных процессов. Замаль** (Anwendung des Schwenkspulreglers in der Verfahrensregelung. Samal Erwin), AEG Mitt., 1955, 45, № 1/2, 216—224 (нем.)

Разработан пропорциональный регулятор, в котором связь измерительного элемента с цепью управления осуществляется индукционным методом. На подвижной части измерительного прибора укреплена катушка, охватывающая сердечник трансформатора спец. формы. Напряжение, индуктируемое в катушке, зависит от ее положения относительно середины сердечника (в среднем положении катушки напряжение на ней равно нулю). Катушка включена в цепь сетки однокаскадного электронного усилителя, на выходе которого получается постоянный ток до 10 *ма*. Р-ция катушки на измерительный элемент так мала, что позволяет применять эту систему для гальванометров со шкалой $\geqslant 12$ *мв* и логометров. Установка заданного значения регулятора достигается вращением трансформатора относительно измерительного элемента с указанием этого положения спец. стрелкой по шкале прибора. Изменением тока, питающего трансформатор, можно устанавливать степень пропорциональности в пределах от 1 до 30%. Весь регулятор собран в корпусе стандартного гальванометра (192×96 *мм*). Для электрич. двухпозиционного регулирования на выходе усилителя включается реле. Описан также электропневматич. преобразователь (динамич. типа), на выходе которого получается давление воздуха от 0,2 до 0,8 *кГ/см²* при изменении тока через него от 2 до 8 *ма*. В этом преобразователе применен принцип «сопло-заслонка». Расход воздуха составляет 300 *л/час* при давлении питающего воздуха 1 *кГ/см²*. Преобразователь помещен в корпус стандартного размера (192×96 *мм*). Приведены примеры применения этого регулятора для регулирования т-ры, расхода, числа оборотов, соотношения расходов и давления, а также в качестве быстродействующего, чувствительного сигнализатора. И. И.

11900. Температурный регулятор «Пиректрон».— (Régulateur de température «Pyrectron».—), Mesures et contrôle industr., 1954, **19**, № 211, 833, 835 (франц.)

Описан двухпозиционный регулятор т-ры, представляющий собой профильный гальванометр, на стрелке которого укреплен флажок, проходящий между двумя неподвижными катушками, включенными в колебательный контур. Перемещение флажка на 50 μ вызывает срабатывание реле в анодной цепи лампы. А. Н.

11901. Выбор характеристики регулирующих клапанов. Кремлевский П. П., Гонек Н. Ф. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.— Л., Машгиз, 1954, 71—85

Дан обзор регулирующих клапанов в отношении их гидравлич. характеристик. Рассмотрено влияние свойств объекта на идеальную характеристику клапана, т. е. на зависимость между ходом клапана и величиной расхода при постоянстве разности входного и выходного давлений. Подробно рассмотрено влияние общего сопротивления трубопровода на характеристику клапана. Приведены ф-лы для построения профиля дроссельных поверхностей затворов и даны практич. указания по выбору клапанов. М. С.

11902. Запорные клапаны в схемах автоматической блокировки. Неемелов С., Соколин Ш., Новости нефт. техники, Нефтепереработка, 1955, № 1, 5—11

Описаны конструкции двух типов соленоидных запорных клапанов и пневматич. мембранного клапана, предназначенных для прекращения подачи горючего газа в форсунки при угасании пламени. М. С.

11903. Переключатель для фотоэлектрических приборов с двумя лучами. Нил (A photoelectric sampling switch for use in double-beam optical isntruments. Neale D. M.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 6, 223—225 (англ.)

В фотоэлектрич. приборах, имеющих два луча (измерительный и сравнительный), которые поочередно перекрываются заслонкой, на гальванометр действуют также возмущения, возникающие в электрич. каскаде в момент перехода с одного луча на другой. Описывается прибор, в котором для устранения этого недостатка выход электрометрич. каскада переключается с частотой заслонки между сетками двух катодных повторителей, между катодами которых включен гальванометр. Однако включение каждой из сеток происходит кратковременно и только после того, как переходный процесс затух. Запасающие емкости, приключенные к сеткам катодных повторителей, обеспечивают устойчивое отклонение гальванометра. При этом применяется переключатель из двух пар фотоэлементов, кратковременно освещаемых через ту же вращающуюся заслонку. Частота переключения берется небольшой (5 *гц*), чтобы не искажать формы волн. Прибор не имеет дрейфа нуля. Характеристика — логарифмич. благодаря тому, что ток сетки электрометрич. лампы является экспоненциальной функцией напряжения. Прибор применялся в денситометре, где при шкале 4,0 давал точность до ± 0,01 ед. плотности. В. Р.

11904. Микроминиатюрные электролитические конденсаторы. Селлини (Condensatori elettrolitici micro-miniatura. Sellini Piero), Elettrificazione, 1955, № 1, Elettrochimica, 8 (итал.)

Заметка о сверхминиатюрных электролитич. конденсаторах размером в спичечную головку с анодом из оксидированного тантала для напряжений 4—16 *в* для т-ры от —20° до + 50°. Ток утечки < 5 *μа/μф*. С. И.

11905. Центральные щиты управления. Джеймс (Centralized instruments panels. James L.), Gas J., 1955, **283**, № 4805, 55—59 (англ.)

Описываются центральные щиты управления для различных объектов газовой пром-сти. Г. О.

11906. Графические панели. Вальтер (Graphic control instruments panels. Walter Leo), Rev. calculo automat. and cibernet., 1955, **4**, № 10, 9—19 (англ.)

Описание графич. панелей с малогабаритными пневматич. и электрич. вторичными щитовыми приборами. Г. О.

11907. Электронная система регулирования. Гиллиленд (Electronic control systems. Gilliland Roger), Instruments and Automat., 1954, **27**, № 12, 1962—1964 (англ.)

Элементами электронной системы регулирования фирмы The Swartwout Co. являются электрич. измерительная часть, электронный регулятор и электро-пневматич. преобразователь. Обсуждаются детали системы, ее преимущества и применение. Отмечается распространение электронного регулирования на нефтеперерабатывающих и хим. з-дах. В. Р.

11908. Непрерывное взвешивание и дозирование сыпучих материалов. Керуан, Демлер (Continuous weighing and feeding. Kirwan J. O., Demler L. E.), Instruments and Automat., 1955, **28**, № 1, 98—101 (англ.)

Описаны роторный и ленточные весовые расходомеры для непрерывного взвешивания сыпучих материалов. В первом приборе (П) под названием «Массометр» материал непрерывно поступает в ротор (Р) (типа центробежного вентилятора), который вращается мотором с постоянной скоростью. Измеряется сила, противодействующая вращению Р. Эта сила возникает вследствие того, что материал попадает в Р расходомера, не имея вращательного движения, а покидает Р с тангенциальной скоростью 290 *м/мин*. Противодействующий момент Р, пропорциональный весовому

расходу материала, автоматически компенсируется пневматич. устройством и регистрируется стандартным вторичным П (манометром со шкалой 0,2—1 *кГ/см*²). Расходомеры изготавливаются для максим. расходов от 11 до 100 *кг/мин*. Точность измерения составляет ±1% от измеряемого расхода в диапазоне от 10 до 100% от максим. Р вращается со скоростью 450 об/мин. П в основном применяется в мукомольной пром-сти и рассчитан для материалов плотностью 650 *кг/м*³ и размером частиц ⩽ 12,5 *мм*. Второй П — ленточные весы с пневматич. компенсацией. П состоит из небольшого транспортера, лента которого проходит через платформу рычажных весов. Равновесие весов устанавливается поршнем пневматич. устройства и регистрируется давление сжатого воздуха, необходимое для достижения равновесия. П имеет интегрирующий счетчик для указания суммарного кол-ва материала. П выпускается на максим. расходы 0,28 и 1,7 *м*³/*мин*. Изменением скорости ленты транспортера шкала П может быть понижена до $^1/_{60}$ от максимума. Точность этих весов такая же, как и описанных выше. Выпускаются также ленточные весовые дозаторы, в которых перемещение рычага весов под действием веса материала на ленте вызывает замыкание электрич. контактов, управляющих через электромоторную заслонку поступлением материала на весы. Необходимый расход устанавливается грузом противовеса на рычаге. Точность дозирования 1%. Приводятся примеры установки этих П и результаты их работы в производственных условиях. И. И.

11909. Автоматическое регулирование подачи кислоты в процессе травления стальной ленты. Стак (Strip pickling requires acid control. Stuck W. H.), Instruments and Automat., 1955, 28, № 3, 444—446 (англ.)

Сравниваются непрерывный и периодич. процессы травления стальной ленты. Несмотря на явные преимущества первого способа, до сего времени применяется и второй, в особенности при остановке и ремонте части травильных баков или других непредвиденных случаях. Разработана схема регулирования подачи к-ты в травильные баки с возможностью использования одних и тех же приборов для обоих методов травления. Для периодич. процесса добавка требуемого кол-ва к-ты производится по расходомеру постоянного перепада с интегрирующим счетчиком, к которому присоединен дополнительный счетчик с контактами для установки требуемого кол-ва к-ты. При достижении счетчиком заданного значения контакты его воздействуют через электромагнитный клапан на пневматич., прекращающий подачу к-ты. Для регулирования непрерывного процесса устанавливаются два расходомера, воздействующие на регулятор соотношения расходов воды и крепкой к-ты. Таким образом в травильные баки подается непрерывный поток к-ты требуемой конц-ии. Кол-во поступающей воды регулируется вручную. При уменьшении расхода воды ниже определенного предела срабатывает блокировка, отсекающая подачу к-ты. Приборы также регистрируют и показывают на интегрирующих счетчиках кол-во потребленной к-ты. Применение регуляторов понижает расход к-ты и улучшает качество травления. И. И.

11910. Автоматизация мартеновских печей, отапливаемых мазутом. Кирмалов Л. А. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.— Л., Машгиз, 1954, 140—161

Обобщается имеющийся опыт по автоматизации мартеновских печей и приводятся наиболее простые и рациональные схемы их автоматич. регулирования с применением как типовой, так и модернизированной (а иногда и специально разработанной) аппаратуры. Рассматриваются системы автоматич. регулирования давления и т-ры мазута, нагрева насадок регенераторов, давления в рабочем пространстве печи, подачи воздуха и мазута. Отмечается, что наиболее совершенными являются электрич. и электропневматич. системы регулирования. Предлагается связанная система регулирования подачи мазута, регенераторного воздуха и отвода продуктов горения по т-ре свода. С. К.

11911. Контроль регулирования обогрева коксовых печей по готовности кокса. Онусайтис Б. А., Турченко П. И., Талалаев Г. К., Гордиенко М. И., Тимофеев А. Ф., Царева А. С., Сталь, 1953, № 7, 583—589

На основании исследовательской работы установлено, что способ определения готовности кокса по его электросопротивлению позволяет довольно точно установить фактическую степень равномерности обогрева камеры путем сравнения готовности кокса в различных участках коксового пирога. Приводятся результаты опытов, проведенных на печах системы ИГИ и ПВР-46. Применение этого метода, как более чувствительного и объективного, может существенно улучшить регулирование обогрева коксовых печей. Н. Е.

11912. Автоматизация теплового режима термических и нагревательных печей, отапливаемых мазутом. Кирмалов Л. А. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М.— Л., Машгиз, 1954, 162—188

Рассматривается автоматизация теплового режима термич. и нагревательных прессовых печей, отапливаемых мазутом. Автоматизация понижает расход топлива на 10—20%. Рассмотрены принципиальные схемы автоматизации двухзонной термич. печи с выдвижным подом и нагревательной регенераторной печи с выдвижным подом, а также основные узлы автоматизации. Отмечается целесообразность перехода от автоматизации теплового режима отдельных печей к автоматич. управлению тепловым режимом всех печей данного цеха из одной центральной станции управления. С. К.

11913. Прибор для контроля работы ионообменных установок. Эммерих (Kontrollgerät für Jonenaustauschanlagen. Emmerich A.), Zucker, 1953, 6, № 9, 219—214 (нем.)

При работе ионообменной установки для очистки сахарного сока необходимо контролировать следующие операции: очистку сока, вытеснение сока конденсатом и наоборот, промывку конденсатом, регенерацию фильтра рассолом (р-ром NaCl) для удаления кальция, промывку и обесцвечивание конденсатом. Контроль производят методом измерения электропроводностей конденсата, сока и рассола, отношение которых составляет 1 : 6, 25 : 40. Для точных измерений прибором, ввиду близости показаний для конденсата и сока при важнейших (в отношении возможных потерь сахара) операциях вытеснения сока конденсатом и наоборот, в цепь включают добавочное сопротивление, снижающее силу тока незначительно при прохождении через прибор конденсата и сока, и значительно — при прохождении рассола, так что отношение электропроводностей составляет 1 : 8 : 16. Метод применим также для контроля работы ионообменной установки для умягчения воды, поступающей в паровые котлы. Г. Р.

11914 П. Прибор для измерения содержания какого-нибудь вещества в потоке газа или жидкости. Анализ газа (Apparatus for measuring the content of a substance in a fluid [Elliott Bros (London), Ltd]. Англ. пат. 698114, 7.10.53

Патентуется прибор, основанный на р-ции между измеряемым в-вом, содержание которого нужно определить, и реагентом, электропроводность которого изменяется при р-ции. Газ или жидкость с анализируе-

мым в-вом и реагент непрерывно подаются насосами в пропорциональных кол-вах в реакционную камеру и измеряется разность электропроводностей реагента до и после р-ции. И. С.

11915 П. **Устройство для измерения плотности жидкости** (Liquid density measuring equipment) [Precision Thermometer and Instrument Co.]. Англ. пат. 707535, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 9, ii 432 (англ.)]

Прибор состоит из буйка, помещенного в закрытую камеру. Снаружи этой камеры находится груз, перемещением которого уравновешивается изменение подъемной силы этого буйка, вызванное изменением плотности измеряемой жидкости. И. И.

11916 П. **Определение объемного расхода малых количеств жидкостей** (Method for the volumetric computation of low outputs of liquids, and a meter for effecting same) [Semisa Soc. An.]. Англ. пат. 696236, 26.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 140 (англ.)]

Предлагается следующая методика измерения малого расхода жидкости. Осуществляется циркуляция жидкости в кол-ве значительно большем, чем идет в потребляющую систему и подлежит измерению. Измеряется же расход циркулирующей жидкости до и после отвода малого кол-ва в потребляющую систему и последнее определяется, как разность обоих измерений. К. Ш.

См. также: К.-и. приборы: контроль состава 10069, 10870; контроль общетехнич. параметров 10474, 10871, 11397, 11502

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

11917. **Изучение 34 случаев отравления арсенатом свинца на двух фабриках, изготовляющих инсектициды. Капеллини, Пармеджани, Сарторелли, Мартелли** (Studio di 34 casi di intossicazione da arseniato di piombo in due fabbriche di insetticidi. Capellini A., Parmeggiani L., Sartorelli E., Martelli G. C.), Med. lavoro, 1955, **46**, № 3, 147, 157 (итал.; резюме англ., франц.)

Проведено наблюдение над 34 случаями отравления и 8 случаями действия значительных кол-в арсената Pb, имевшими место на ф-ках, изготовляющих инсектициды. Анализами воздуха установлено содержание от 8 до 11 *мг/л* Pb и As в рабочих помещениях. На одной ф-ке отравления начались в связи с интенсификацией технологического процесса, на другой спустя несколько месяцев после пуска произ-ва. Средняя продолжительность действия Pb и As до наступления симптомов болезни колебалась от 2 до 6 месяцев. Симптомы заболевания при отравлении арсенатом Pb очень разнообразны, причем опасность отравления Pb значительно больше, чем As. В присутствии Pb скорость выделения организмом As увеличивается. С. И.

11918. **Случай отравления бериллием. Вебер** (Przypadek zatrucia berylem. Weber Maciej), Polski tygod. lekar., 1953, **8**, № 30, 1045—1047 (польск.)

Описан случай отравления бериллием на произ-ве люминесцентных ламп. Р. Т.

11919. **5 случаев отравления таллием. Шклярская-Братковская** (Zatrucia talem z omówieniem 5 spostrzeganych przypadków. Szklarska-Bratkowska Zofia), Polski tygod. lekar., 1955, **10**, № 27, 899—901 (польск.; резюме русс.)

Симптомы отравления таллием появляются через 12—20 час. и выражаются в поражении главным образом нервной системы как центральной, так и периферич., а также атрофии мускулатуры нижних конечностей, выпадении волос, анемии. В. К.

11920. **Польза и вред от фтора и его соединений.—** (Nutzen und Schaden von Fluor und seinen Verbindungen. W. M.), Chem. Rundschau, 1954, **7**, № 1, 4 (нем.)

11921. **Плавиковая кислота как причина несчастных случаев в химической промышленности: профилактика и терапия несчастных случаев. Берталини, Грианти** (L'acido fluoridrico come causa d'infortunio nella industria chimica prevenzione e terapia. Bartalini E., Grianti V.), Ressegna med. industr., 1953, **22**, № 1, 34—42 (итал.)

Конц-ия HF в воздухе свыше $3 \cdot 10^{-6}$ вызывает раздражение слизистых и кожи. Из поражений кожи наиболее опасны ожоги разб. или конц. HF (к-той), так как F-ионы, растворяя клеточные стенки, вызывают все более обширный некроз, пока не достигнут костной ткани, которую тоже растворяют; после ожогов остаются глубокие широкие рубцы, ограничивающие подвижность конечности. Все краны и соединения в трубопроводах и резервуарах для HF-к-ты должны быть плотными, помещения для работы с к-той — обширными, просторными, светлыми, с хорошей вентиляцией и обильным водоснабжением. К работе с HF не допускаются лица с нарушениями дыхательных путей, с пороками сердца, с ослабленным зрением или склонностью к воспалениям глаз, с повышенной нервозностью и психич. неустойчивостью. Первая помощь при ожоге: обмывание пораженного места струей воды, наложение компрессов из насыщ. спирт. р-ра $MgSO_4$, инъекция Ca-глюконата (10%) в радиусе 3—4 *см* вокруг ожога, давящая повязка с мазью из MgO с глицерином. При ожоге глаз промыть их сначала водой, потом 3%-ной $Na_2B_2O_7$ с добавлением 1 капли новокаина. В дальнейшем заживанию ожогов хорошо помогает эмульсия сульфамида в рыбьем жире и витамин C как наружное, внутреннее и внутривенное средство. З. Б.

11922. **Интоксикация некоторыми вредными промышленными веществами. I, II. Конивер** (Despre intoxicaţiile cu unele substanţe toxice industriale. I, II. Coniver S.), Rev. chim., 1955, **6**, № 5, 255—258, 265; № 6, 313—317 (рум.; резюме русс.)

1. Описаны пути проникновения и выхода из организма человека (ОЧ) различных вредных в-в в хим. произ-ве. В таблице перечислены основные симптомы, вызываемые действием ряда вредных в-в на органы и ткани ОЧ, а также болезни со скрытым началом, стимулирующие отравление соответствующим в-вом. 2. Рассматриваются различные токсич. в-ва: Cl_2, Zn, Pb, Cr, As, P и их соединения: HNO_3, HCl, HF, H_3PO_4, HCN, H_2SO_3, NH_3, CO, CO_2, CaO. Для каждого в-ва указываются предельно допустимые конц-ии в рабочих помещениях, признаки отравления, органы, ткани и физиологич. процессы организма, на которых сказывается их воздействие, меры предупреждения отравлений и первая помощь. Я. М.

11923. **Испарение метанола из спиртовых растворов при работе копировальных машин. Мак-Аллистер** (Exposure to methanol from spririt duplicating machines. McAllister R. G.), Amer.

Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1954, **15**, № 1, 26—28 (англ.)

Применяемые для копировальных машин (КМ) спиртовые жидкости состоят из CH_3OH, C_2H_5OH и целлозольва. Содержание CH_3OH составляет 40—100%. Воздух в небольших закрытых помещениях, где производится работа на КМ, насыщен парами CH_3OH, конц-ия которых доходит до 0,04—0,08 и даже 0,1% при допустимой американским обществом нормирования труда конц-ии с учетом 8-часового рабочего дня не более 0,02%. Для предупреждения отравлений рекомендуется устройство вытяжных зонтов над машинами и вентиляции в целях разбавления вредной конц-ии. Б. Т.

11924. **Определение тетрабромэтана, дибромэтана и дихлорэтана в воздухе.** Беляков А. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 7, 796—798

Предложен метод определения $C_2H_2Br_4$, $C_2H_4Br_2$ и $C_2H_4Cl_2$, основанный на их омылении едкими щелочами с последующим колориметрич. определением выделившихся при р-ции C_2H_2 и $CHBr$. Установлено, что C_2H_2 не поглощается C_2H_5OH и не оказывает заметного влияния на результаты анализа. Н. С.

11925. **Измерение ионизирующих излучений и максимальные дозы облучения для людей.** Фриджерио (Misurazione delle radiazioni ionizzanti e limiti massimi di irradiazione tollerabili dall'uomo. Frigerio Giovanni), Med. lavoro, 1955, **46**, № 3, 158—161 (итал.; резюме англ., нем.)

Обзор приборов для измерения излучения и единиц, применяемых в радиологии. В качестве максим. доз облучения принимаются величины, установленные Международной комиссией по защите от радиоактивного излучения. Библ. 6 назв. В. Ш.

11926. **Данные по вопросам частоты, диагноза и предупреждения силикоза.** Тимар (Adatok a szilikózis előfordulása, diagnózisa és megelőzésének kérdéséhez. Timár Miklós), Népegészeegügy, 1954, **35**, № 1, 19—16 (венг.; резюме русс.)

Статья содержит данные о частоте силикоза в связи с отдельными профессиями, условиями труда и рабочим временем, согласно которым можно определить, как часто необходимо проводить медицинский осмотр, и установить связь между содержанием SiO_2 в воздухе и заболеваемостью дыхательных путей. В диагностике силикоза большую роль играют функциональные исследования. Определяются задачи по профилактике силикоза. В. К.

11927. **Техника безопасности в обращении с материалами в промышленности.** Уэбстер (Safety in materials handling. Webster Alec), Chem. Age, 1954, **70**, № 1799, 27—30 (англ.)

Изложены основные мероприятия техники безопасности при отключении трубопроводов, спуске давления перед открыванием автоклавов. Отмечена необходимость предупредительного ремонта хранилищ горючих жидкостей. К. Г.

11928. **Электрические установки на газовых заводах и безопасность. Замечания службы предотвращения и безопасности газа Франции.**— (Les installations électriques dans les usines à gaz et la sécurité. Note du Service de prévention et de sécurité du gaz de France.—), J. usines gaz, 1954, **78**, № 9, 340—347 (франц.)

Сводные данные о действующих во Франции, начиная с 4 августа 1935 г., многочисленных официальных распоряжениях, регламентирующих соблюдение мер безопасности персонала и оборудования газовых з-дов и установок против риска, связанного с применением электрич. тока. Систематизированно указывается наименование документов, их краткое содержание и вытекающие из них нормы устройства и эксплуатации электрич. оборудования газовых з-дов и установок. Ю. С.

11929. **Об основных правилах обращения с паратионом и метилпаратионом.** Мурата (パラチオン及びメチルパラチオン取扱基準令について. 村田道雄), 植物防疫, Сёкубуцу боэки, 1953, 7, № 7, 25—27 (япон.)

11930. **Применение воздушных душей на стекольных заводах.** Смольский Б. М., Сб. науч работ Белорус. политехн. ин-та, 1955, № 48, 3—13

В рабочей зоне стекольных з-дов наблюдается т-ра воздуха до 35° при наружной 20°, а возле автоматов и полуавтоматов достигает 50°, что вызывает расстройство терморегуляции тела человека, снижает самочувствие работающих, производительность труда падает на 55%. Для устранения действия лучистого тепла с интенсивностью облучения от 0,25 до 1,0 *кал/см²·мин* устраиваются аэраторы, работающие по принципу полной рециркуляции, обеспечивающие на рабочих местах скорость движения воздуха 0,7—2 *м/сек*, а при интенсивности облучения более 1,0 *кал/см²·мин* необходимо устраивать воздушные души. В качестве душирующих рекомендуются насадки системы Батурина, расчет душей производится по приводимым ур-ниям Абрамовича. Приводится схематич. изображение экрана. Б. Т.

11931. **Защита здоровья рабочих шлифовальных и гальванических производств.** Кра хирус (Gesundheitsschutz in Schleifereien und galvanischen Betreiben. Krahirus), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 4, 181—182 (нем.)

Проанализированы возможности возникновения опасностей для здоровья на шлифовальных и гальванич. произ-вах. Дан перечень мероприятий, предупреждающих травматизм, отравления и аварии. Перечислены ядовитые и сильнодействующие в-ва, встречающиеся на этих произ-вах, приведены противоядия и мероприятия по оказанию первой помощи в случаях отравления. Б. Т.

11932. **Методы исследования защитных приспособлений для охраны зрения.** Пётровский (Szybkie metody badania sprzętu ochrony wzroku. Piotrowski Zbigniew), Ochrona pracy, 1954, **8**, № 4, 131—133 (польск.; резюме русс.)

Рассмотрены методы исследования и требования, предъявляемые к защитным приспособлениям для охраны зрения (очки, щиты, заслоны и сложные защитные приспособления). Исследования заключаются в наружном осмотре, определении сопротивления на удар, пробой и растрескивание, определении величины поля зрения, абсорбции излучения и степени отпотевания. Приспособления должны также проверяться на герметичность, механич. устойчивость и устойчивость к воздействию агрессивных факторов: высокой т-ры, хим. реагентов, влаги и т. п. С. Я.

11933. **Природа, распределение и рассеивание загрязнений в городской атмосфере.** Кац (Nature, distribution and dispersion of contaminants in the urban environment. Katz Morris), Engng J., 1955, **38**, № 4, 426—433 (англ.)

Приведены итоги наблюдений атмосферных загрязнений в районе Виндзор-Детройта. Причинами загрязнения воздуха являются сжигание топлива населением, работа промышленных предприятий, городской и водн. транспорт. Проблема очистки воздуха вызвана вредным влиянием туманов, насыщ. загрязнениями, которые иногда вызывали заболевания и смертельные случаи. Исследовано распространение рассматриваемых загрязнений в зависимости от метеорологич. и топографич. условий, времени года, времени дня и удаленности района от источников загрязнения. Наибольшая загрязненность воздуха наблюдается в отопитель-

ный период. Приведены таблицы и диаграммы результатов этих исследований. Большой процент загрязнений составляет SO_2. И. Л.

11934. **Развитие методов отбора проб взвешенной в воздухе пыли. Хатч** (Developments in the sampling of air-borne dust. Hatch Theodore), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 3, 212—217 (англ.)

Дыхательная система человека обладает селективным свойством в отношении частиц пыли различных аэродинамич. размеров. Пневмокониоз вызывает пыль только в глубине легких. Токсичная металлич. пыль, напр. Pb, также проникает в циркуляцию главным образом через альвеолы. Хромистые пыли опасны как в верхних дыхательных путях, так и в альвеолах. Типичные промышленные пыли включают значительную часть частиц $> 1\ \mu$, и эта часть может еще увеличиваться за счет флокуляции. В результате флокуляции тонкие частицы группируются в агрегаты достаточных размеров для их улавливания в верхних дыхательных путях. Опытами установлено, что почти все импинджерные методы отбора проб взвешенной в воздухе пыли дают неправильные результаты по подсчету и размеру частиц вследствие происходящего разрушения агрегатов пыли. Ю. С.

11935. **Загрязнение воздуха и общественное здоровье. Милс** (Air pollution and community health. Mills Clarence Alonzo. Christopher, 1954, 180 pp., 2,75 doll.) (англ.)

11936. **Предосторожности при работе с органическими растворителями. Гадберри** (When you use organic solvents. Gadberry Howard M.), Nat. Safety News, 1954, **70**, № 6, 24—25, 68—70 (англ.)

Рассмотрена огнеопасность органич. р-рителей (ОР). Даны: т. вспышки и воспламенения для 10 ОР, случаи воспламенения ОР от горячих электроламп или паровых труб, при хранении в закрытых шкафах или холодильниках, нагреве и сушке без вентиляции, в присутствии пламени или искр, токсич. свойства. Значение вентиляции для безопасной работы с ОР. Н. С.

11937. **Производственная гигиена и предупреждение пожаров. Добенспек** (Industrial hygiene and fire prevention. Daubenspeck G. W.), Midwest Engr, 1954, **6**, № 10, 3—5, 12 (англ.)

Предупреждение профессиональных отравлений выявлением и удалением токсич. в-в из воздуха совпадает с профилактикой пожаров, так как многие токсич. в-ва огнеопасны и взрывоопасны. Применяются автоматич. приборы для определения ядовитых и огнеопасных конц-ий. Образцом автоматич. контактной защиты служат приборы, использующие CO_2 и ряд других в-в. Приборы должны обеспечивать блокировку и сигнализацию, а обслуживающий персонал должен ознакомиться с характером и контролем опасных конц-ий. Источники загорания удаляются от легковоспламеняющихся продуктов минимум на 15 *м*. Б. Т.

11938 К. **Техника безопасности и промышленная санитария в химической промышленности. Жечева, Запрянов, Спасов** (Техника по безопасността и промишлена санитария в химическата промишленост. Жечева, Запрянов Димка Запрян, Спасов Александър, София, Профиздат, 1954, 312 стр., 13.50 лв.) (болг.)

11939 П. **Получение огнеутушащей пены** (Perfectionnements aux agents générateur de mousse) [Ets Phillips et Pain, S. A.]. Франц. пат. 1032142, 30.06.53 [Chemie et industrie, 1953, **70**, № 4, 712 (франц.)]

Гидролизуются протеиновые в-ва с 5 вес. % извести или ее заменителями. Процесс ведется в закрытом автоклаве при т-ре не ниже 100° до конца р-ции. Продукты гидролиза после охлаждения выдерживаются не менее 5 дней, затем фильтруются и нейтрализуются к-той, образующей растворимую соль с известью. Добавляется соль Fe, которая дает малорастворимый осадок. Р-р оставляют до полного осаждения, после чего подвергают декантации и нейтр-ции до pH 7. Полученные продукты могут использоваться в борьбе с пожарами. А. Б.

11940 П. **Противопожарная пена** (Fire-fighting foam) [John Kerr and Co.]. Австрал. пат. 162391, 21.04.55

К обычному пенообразующему материалу или его концентрату добавляется одно или несколько растворимых в воде в-в. Эти в-ва состоят из такого материала и приготовлены так, что при воздействии на них горючих растворимых в воде органич. жидкостей, они выделяются из водн. р-ра и образуют достаточно прочные и по существу нерастворимые оболочки пузырьков. Ю. М.

11941 П. **Огнегасительное вещество. Граф, Цахерт** (Agent extincteur d'incendie. Graf Ruprecht, Zachert Peter) [Concordia Elektrizitäts A.-G.]. Франц. пат. 1054692, 12.02.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 661 (нем.)]

Огнегасительные в-ва для огнетушителей представляют собой стабильные эмульсии. Их примерный состав: 1 *л* воды, 0,5—1 *л* CCl_4, монохлорбромметана или, аналогично, галоидоуглеводородного в-ва и спец. эмульгатора в кол-ве ~ 50 *г*. Б. Т.

См. также: 10336, 10338